

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет електроніки

(повна назва інституту/факультету)

Кафедра мікроелектроніки

(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»

УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

(підпис)

(ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

“ ____ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності _____ 153 “Мікро- та наносистемна техніка”

(код і назва)

на тему: Піроелектричні перетворювачі енергії

Виконав: студент 6 курсу, групи _____ ДП-92мп

(шифр групи)

_____ Цуман Дмитро Серійович _____

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник професор каф. МЕ, доктор фіз.-мат. наук Поплавко Ю.М.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., к.ф.-м.н., с.н.с. Георгій СВЄЧНИКОВ

(підпис)

Консультант з інформаційних питань доц., к.т.н. Діденко Ю.В.

(підпис)

Рецензент _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань. Студент

(підпис)

Київ – 2020 року

РЕФЕРАТ

Дипломна робота містить основну частину на 96 сторінках, 5 розділів, 33 ілюстрації 23 таблиць і 15 джерел в переліку посилань.

Об'єктом дослідження є піроелектричні перетворювачі енергії.

Метою дослідження є визначення можливостей використання піроелектричного ефекту для конвертації теплової енергії в електричну та подальше використання її в якості джерела живлення.

В першому розділі детально описується структура піроелектриків, принцип їх дії та фізичні засади, що дозволяють використовувати їх для перетворення теплової енергії. В другому розділі описуються технології створення піроелектричних матеріалів з різними характеристиками, структурою та товщиною. Також надаються рекомендації щодо актуальності їх використання в тих чи інших випадках. В третьому розділі описується принцип дії піроелектричного перетворювача, умови його найбільш ефективного використання, структура та метод розрахунку характеристик. Четвертий розділ містить опис та експериментальні результати використання піроелектричного перетворювача в якості перетворювача енергії / автономного сенсора дихання. В п'ятому розділі подається розроблення стартап-проекту.

Ключові слова: піроелектрик, піроелектричний перетворювач енергії, сенсор дихання

ABSTRACT

Thesis contains the main part of 96 pages, 5 sections, 33 illustrations, 23 tables and 17 sources in the list of references.

The object of research is pyroelectric energy converters.

The aim of the study is to determine the possibilities of using the pyroelectric effect to convert thermal energy into electricity and its subsequent use as a power source.

The first section describes in detail the structure of pyroelectrics, the principle of their operation and the physical principles that allow them to be used to convert thermal energy. The second section describes the technology of creating pyroelectric materials with different characteristics, structure and thickness. Recommendations are also provided on the relevance of their use in certain cases. The third section describes the principle of operation of the pyroelectric harvester, the conditions of its most efficient use, the structure and method of calculating the characteristics. The fourth section contains a description and experimental results of using a pyroelectric transducer as an energy harvester / autonomous respiration sensor. The fifth section presents the development of a startup project.

Key words: pyroelectric, pyroelectric energy harvesters, respiration sensor

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	7
1. МОДЕЛЬ ПІРОЕЛЕКТРИКА. СТРУКТУРА ТА ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПІРОЕЛЕКТРИКІВ.....	8
1.1. Моделювання піроелектричного ефекту.....	16
1.2. Термодинамічний опис піроелектричного ефекту.....	27
1.3. Електрокалорійний ефект.....	41
2. СТВОРЕННЯ КЛЮЧОВИХ ПІРОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	47
2.1. Технологія вирощування монокристалів.....	47
2.1.1. Вирощування кристалів з розчину.....	47
2.1.2. Вирощування кристалів з розплаву.....	48
2.2. Виготовлення кераміки.....	50
2.3. Виготовлення тонкоплівкових діелектриків.....	51
2.3.1. Техніка розпилення.....	51
2.3.2. Техніка лазерної абляції.....	52
2.3.3. Техніка хіміко-парового осадження.....	53
2.3.4. Техніка металорганічного осадження.....	55
2.4. Виготовлення товстих плівок.....	58
3. ПРИНЦИП ДІЇ ТА СТРУКТУРА ПІРОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ.....	59
3.1. Умови для ефективного перетворення енергії.....	59
3.2. Термодинамічні цикли для перетворення піроелектричної енергії.....	60
3.3. Перетворення енергії на основі піроелектричного ефекту.....	61
3.4. Аналіз роботи піроелектричних перетворювачів.....	62
4. ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ПРИСТРОЮ.....	72
4.1. Виготовлення респіратора з вбудованим піроелектричним перетворювачем енергії.....	72
4.2. Характеристика та застосування.....	72

4.3.Результати досліджень.....	73
5. СТАРТАП-ПРОЕКТ І ОЦІНКА ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ МОДЕРНІЗАЦІЇ.....	80
5.1.Опис ідеї проекту.....	80
5.2.Технологічний аудит ідеї проекту.....	82
5.3.Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту.....	83
5.4.Розроблення стратегії проекту.....	92
5.5.Розроблення маркетингової програми стартап-проекту.....	95
ВИСНОВКИ.....	98
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	100

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ

PVDF—полівініліденфторид

TGS – тригліцинсульфат

DTGS – дейтерований тригліцин сульфат

DLaTGS - Дейтерований лантан α -аланін, легований тригліциновим сульфатом

TGSe -сульфат-тригліциновий селенат

SBN - Ніобат барію-стронцію

PLZT - Титанат цирконату свинцю

ККД – коефіцієнт корисної дії

ВСТУП

Енергетика є головною проблемою наукового співтовариства та промислових районів у всьому світі. Оскільки попит на автономну електронну електроніку з низьким енергоспоживанням різко зріс в електронній промисловості, перетворювачі енергії отримали значну увагу та широко вивчаються. Твердотільні акумулятори, які зазвичай використовуються як джерело енергії в пристроях, вимагають частого та періодичного технічного обслуговування, наприклад, підзарядки або заміни. Серед різних форм природних енергій тепло є найбільш розповсюдженою та найменш виробленою енергією. Поглинання та виявлення флуктуацій теплової енергії для перетворення в електричну енергію може забезпечити економічно ефективно та надійне джерело енергії для сучасних електричних приладів та датчиків. В даній роботі обговорюється перетворення теплової енергії за допомогою піроелектричних ефектів як у піроелектриках, так і п'єзоелектриках за певних граничних умов. Також коротко обговорюються відповідні термодинамічні теплові цикли та показники піроелектричних матеріалів для отримання енергії та зондування тепла. Таким чином, пропонуються різні методи створення стійких джерел енергії для малих електронних пристроїв.

Як серед мінералів, так і серед штучно синтезованих кристалів піроелектрики трапляються порівняно рідко. До піроелектриків-мінералів належать здебільшого турмаліни (алюмоборосилікати типу $\text{NaMg}[\text{Al}_3\text{BB}_3\cdot\text{Si}_6(\text{O}(\text{H}))_{30}]$ з різними домішками), а до синтетичних піроелектриків – сульфат літію ($\text{LiSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), ніобат літію LiNbO_3 , виннокислий калій ($\text{K}_4\text{C}_8\text{O}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$), та ін. Серед цих функціональних матеріалів особливо важливими полімери (наприклад, PVDF-TrFE) з їх низькою вартістю, гнучкістю та біосумісними властивостями.

Піроелектриками є всі широкозонні напівпровідники типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (CdS , ZnO та ін.), але піроефект у них зазвичай невеликий.

Типовим прикладом піроелектричного перетворення є термодатчик, який може виявляти теплові сигнали в режимі реального часу. Однак його також можна використовувати як перетворювач теплової енергії, якщо К.К.Д. перетворення та загальна перетворена енергія є достатньо високими, щоб заряджати накопичувачі електричної енергії, такі як суперконденсатори або батареї. Хоча подібна концепція була введена в 1960-х роках, вона все ще залишається порівняно слабо вивченою областю.

Останні звіти значний об'єм генерованої вихідної потужності (в діапазоні від $\sim \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-3}$ до $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$) з використанням піроелектричного перетворення, яке може використовуватися для керування пристроями, такими як рідкокристалічні дисплеї, світлодіоди та бездротові пристрої.

1. МОДЕЛЬ ПІРОЕЛЕКТРИКА. СТРУКТУРА ТА ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПІРОЕЛЕКТРИКІВ

У полярно-чутливому діелектрику підвищення або зниження температури змінює інтенсивність теплового руху частинок, а отже, змінює орієнтацію полярно-чутливих зв'язків (або полярних молекул), а також відстань між ними, що призводить до появи термічно індукованої поляризації. В результаті такого піроелектричного ефекту на поверхнях полярних кристалів з'являються некомпенсовані електричні заряди. Покритий електродами, піроелектричний елемент, як правило, підключений до підсилювача, і піроелектричний струм протікає через вхідний опір підсилювача. У разі відключеного (розімкнутого) кристала на поверхні кристала з'являється піроелектрична напруга; однак з часом, якщо температура кристала залишається незмінною, цей піроелектричний потенціал поступово зменшується до нуля.

Опис енергії цього процесу означає, що теплова енергія перетворюється піроелектриком безпосередньо в електричну енергію завдяки своїй електрично активній власній структурі, тому піроелектрик є термоелектричним (або, навпаки, електротермічним) перетворювачем потужності. Більше того, його властива внутрішня електрична структура кристалів-піроелектриків вигідна з енергетичної точки зору [3].

Кристалографічний розгляд цього явища зводиться до конкретної структури кристала, яка повинна мати присутність полярної осі, можливої лише в категорії полярної кристалографічної симетрії. Отже, згідно з принципом Неймана, точкові групи симетрії піроелектричних кристалів повинні бути підгрупами граничної групи $\infty \cdot m$, яка описує симетрію полярного вектора.

Піроелектричні кристали можуть мати один із наступних типів симетрії: єдину вісь симетрії будь-якого порядку та площини симетрії, що проходять через цю вісь. Такі кристали належать до 10 груп симетрії полярних точок, показаних на

рис. 1.1А. Піроелектричність не зустрічається в кристалах з центром симетрії, а серед кубічних класів кристалів немає піроелектричних кристалів [2].

Як видно з лівої частини рис. 1.1А, одним із п'яти типів осей (дозволеною просторовою симетрією кристалів) у піроелектриках має бути єдина полярна вісь; відповідно, п'ять груп піроелектричних класів кристалів позначені таким чином: 1, 2, 3, 4, 6. Ці цифри вказують порядок полярної осі і відповідають триклінічній, моноклінічній, тригональній, тетрагональній та гексагональній класи симетрії. Перераховані п'ять різних осей симетрії можуть лежати в площинах симетрії (позначаються m), утворюючи ще п'ять можливих класів піроелектриків: m , mm_2 , $3m$, $4mm$ і $6m$, як показано на рис. 1.1А праворуч.

Таким чином, симетрія кристала обмежує довільність орієнтації полярного вектора, який повинен бути спрямований вздовж осі симетрії, або лежати в площині симетрії. При зміні зовнішніх умов, зокрема температури або тиску, допустимі лише обмежені виміри полярної реакції. Якщо дія, яка чиниться, не є спрямованою і описується скалярною величиною (що відповідає рівномірному нагріванню або гідростатичному тиску), тоді зміни полярної реакції повинні узгоджуватися з симетрією кристала. У кристалах восьми піроелектричних класів, у яких число позначає полярну вісь (рис. 1.1А), полярний відгук може змінюватися лише на величину, але не в напрямку, який завжди повинен збігатися з напрямком існуючої осі симетрії. Однак у кристалах лише з площиною симетрії (точка групи m), допускається більша свобода: полярний вектор може змінюватися як за величиною, так і за напрямком, залишаючись, тим не менше, незмінно в площині симетрії. Щодо кристалів, що входять до триклінічної системи (група 1), можна сказати, що ця симетрія не накладає жодних обмежень в орієнтації полярного вектора, тобто вона не обумовлена будь-яким кристалографічно вибраним напрямком. Як результат, при зміні температури або тиску полярний вектор можна описати в просторі довільною кривою.

Піроелектричний ефект максимально проявляється лише в одному напрямку кристалічної структури, а саме вздовж полярної осі, де видно максимум піроелектричного коефіцієнта:

γ_{\max} (рис. 1.1B). У напрямку, поперечному до полярної осі $\gamma = 0$; зауважимо, що на практиці іноді вважається більш раціональним використовувати похилі зрізи піроелектричних кристалів, де $\gamma(\varphi) = \gamma_{\max} \cos \varphi$.

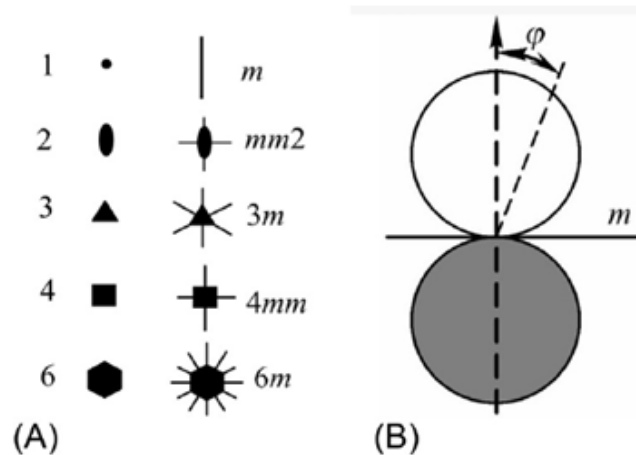


Рисунок 1.1 – Формальний опис піроелектричного кристала: (А) 10 класів полярної симетрії, де число вказує порядок осі симетрії, тоді як m - площина симетрії; (В) направляюча поверхня (індикатриса) для піроелектричного коефіцієнта $\gamma(\varphi)$; чорна область показує негативну частину піроелектричного коефіцієнта [6].

Серед відомих 32 класів кристалів 20 класів є п'єзоелектричними, і з них 10 класів - піроелектричними (так звана "піроелектрична група"; рис. 1.1А). Спільною рисою цієї групи кристалів є відсутність певних елементів симетрії: центру симетрії, поперечних площин симетрії та будь-яких осей симетрії нескінченного числа, перпендикулярних чи косих відносно осі струму.

Слід зазначити, що, крім полярних кристалів, поляризована сегнетоелектрична кераміка також має піроелектричні властивості (при підвищеній температурі та під зовнішнім електричним полем більшість сегнетоелектричних доменів у кераміці стають, а потім залишаються орієнтованими). Сформована піроелектрична текстура належить до групи полярної симетрії ∞m (∞ - порядок осі симетрії). Через механічну міцність та високу хімічну стійкість поляризована сегнетоелектрична кераміка дуже часто використовується в пірометрії, хоча зазвичай піроелектрична чутливість кераміки

менша, ніж у сегнетоелектричних кристалів. Окрім поляризованої сегнетоелектричної кераміки, значний піроелектричний ефект мають деякі полімерні плівки, наприклад, фторид полівінілідену. Їх перевага - еластичність, а недолік - старіння (трансформаційні властивості з часом зменшуються).

Як відомо, лише кристали, що належать до нецентросиметричних класів, можуть мати властивості, описані тензорами непарного рангу. Отже, кристали всіх ацентричних класів мають п'єзоелектричний ефект, кількісною характеристикою якого є тензор третього рангу п'єзоелектричного модуля. Винятком серед кристалографічних класів, які не мають центру симетрії (загальна кількість яких становить 21), є єдиний кубічний клас з точковою групою 432, який забороняє появу п'єзоелектричної активності іншими елементами симетрії, які вона має. Як і всі матеріальні тензори непарного рангу, тензор п'єзоелектричних коефіцієнтів неможливий у кристалах, що мають центр симетрії.

Однак серед піроелектричних кристалів є такі, у яких зовнішнє електричне поле може змінити напрямок поляризації на свою протилежність. Це сегнетоелектрики, і їх реполяризація відбувається внаслідок того, що їх полярна структура лише незначно спотворена в порівнянні з неполярною фазою. Тому вільна енергія такого кристала в його полярній фазі виявляється порівнянною із вільною енергією його неполярної фази, оскільки енергетичний бар'єр, що розділяє ці модифікації, має досить невелике значення. Це призводить до того, що перебудова кристалічної решітки може бути відносно легко здійснена зовнішнім полем.

Застосування піроелектричного ефекту базується головним чином на тому, що теплова енергія, випромінюючись у вигляді інфрачервоних хвиль, невидима для людських очей. Отже, піроелектричні датчики можуть працювати як приховані пристрої, і вони широко використовуються для забезпечення безпеки та автоматизації. Електронні технології, що використовують піроелектричний ефект, включають в основному датчики температури та інфрачервоні (ІЧ) детектори, що використовуються в пристроях формування зображення. Переваги піроелектричних датчиків у порівнянні з напівпровідниковими ІЧ-пристроями

полягають насамперед у можливості їх використання без спеціального охолодження - іншими словами, при нормальній температурі. Крім того, засновані на принципі нагрівання будь-яким випромінюванням, піроелектричні датчики є неселективними, як і пристрої широкого діапазону, які можуть реєструвати не тільки теплові, але й мікрохвильові, рентгенівські та оптичні випромінювання, включаючи потужне лазерне випромінювання. Дуже важливою особливістю піроелектричних пристроїв є набагато швидша реакція, ніж інші датчики температури, а також висока стійкість до перевантаження.

Основний піроелектричний сенсорний пристрій досить простий (рис. 1.2А): це піроелектрична пластина, що постачається електродами і опромінюється досліджуваним тепловим потоком. Для швидкого встановлення теплової рівноваги сенсорний елемент повинен бути досить тонким (як правило, десятками мікрометрів), тоді як для ІЧ-приладів на основі матриці цей елемент також може мати невелику площу. У тому випадку, коли спостережуваний об'єкт нерухомий, зовнішнє опромінення датчика повинно бути періодичним, тобто модульованим з певною частотою (як правило, кілька десятків герц); таким чином, коли опромінення припиняється на короткий час, піроелектричний елемент мав би достатньо часу, щоб повернутися до своєї теплової рівноваги (відповідний вертолїт може бути механічним або п'єзоелектричним). Електроди, нанесені на елемент, підключені до підсилювача: зазвичай це польовий транзистор з високим вхідним опором.

Залежна від часу піроелектрична реакція на теплове випромінювання, що падає на сенсорний елемент, показана на рис. 1.2В. Поки опромінення відсутнє, піроелектрик перебуває в термодинамічній рівновазі, коли енергія притягання іонів в полярно-чутливих зв'язках (регулюється різницею в електронегативності іонів) повністю збалансована енергією фононів (тепловий хаотичний рух у решітці). Збільшення або зниження температури спричиняє порушення цієї рівноваги, в результаті чого піроелектрик індукує електричну поляризацію, показану на рис. 1.2А у вигляді зв'язаних електричних зарядів на поверхні

піроелектричного елемента; ці заряди компенсуються електричними зарядами на електродах.

Як видно на рис. 1.2В, температура датчика приблизно відтворює інтенсивність падаючої енергії за законом $\delta T(t) \sim [1 - e(-t / \tau_1)]$ з часом затримки τ_1 , який залежить від теплоємності та теплопровідності піроелектрика та електродів. З невеликою затримкою піроелектричний струм $j_p(t)$ швидко збільшується до максимуму, але потім він поступово падає майже до нуля з часом релаксації τ_2 в залежності від ємності піроелемента та від вхідного опору підсилювача. Коли піроелектричний елемент охолоджується і повертається до теплової рівноваги із середовищем, виникає новий пік піроелектричного струму, але протилежної полярності; тому піроелектричний сигнал повторює модуляцію, яка має звивистий характер.

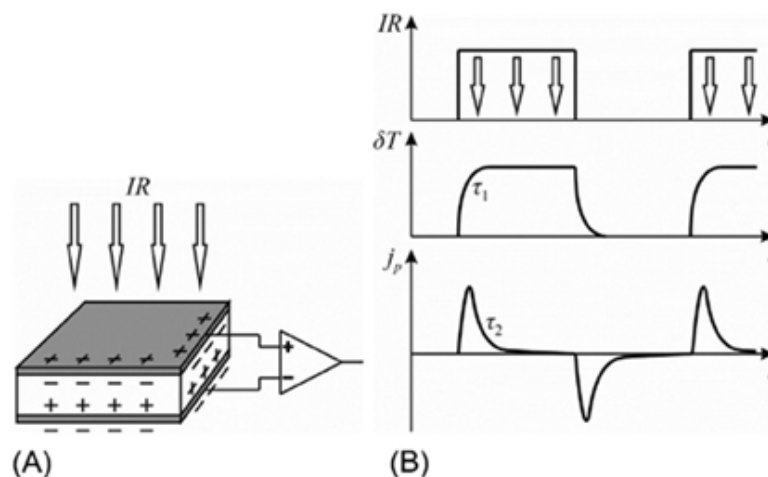


Рисунок 1.2 – Принцип роботи піроелектричного датчика: (А) Датчик опромінюється тепловим потоком ІЧ, і сигнал надходить на підсилювач; (В) залежність теплового потоку ІЧ, модульованого квадратним модулятором, δT - зміна температури датчика, а j_p - піроелектричний струм.

Серед інфрачервоних піроелектричних приладів існують датчики руху, які можуть виявляти рух людей, тварин та всього, що випромінює теплове інфрачервоне випромінювання. Інший клас приладів складається з високоточних

інфрачервоних термометрів, які вимагають безконтактних вимірювань температури в районах, де неможливий фізичний контакт, наприклад, рухомі предмети, надзвичайно нагріті речовини тощо (чутливість піроелектричних термометрів досягає 10^{-6} К). Піроелектричні датчики практично вирішують проблему виявлення потоків теплової енергії малої потужності, включаючи вимірювання форми та потужності коротких (10^{-5} – 10^{-9} с) імпульсів лазерного випромінювання, і можуть бути застосовані для вимірювань потужності лазера, які мають енергію повторюваного імпульсу до 25 кГц.

Однак піроелектричні видикони як у вакуумі, так і в мікроелектронних конструкціях можна вважати основними застосуваннями піроелектриків. Піроелектричні перетворювачі інфрачервоного зображення (тепловізори) призначені для перетворення теплових (або радіаційних) зображень в електричні сигнали або у видимі зображення на телевізійному екрані. Інфрачервоний зір («темний зір») має велике значення в медицині та інших галузях та технологіях.

Вакуумні піровідикони використовують піроелектричний ефект для реєстрації просторового розподілу випромінювання в системах інфрачервоного зображення. Для виявлення теплове зображення проектується на тонку піроелектричну пластинку - мішень. Теплове зображення створює електричний рельєф на цій мішені, який є розподілом піроелектричних зарядів; цей рельєф модулює струм в електронному пучку, який сканує піроелектричну ціль. Важливо зазначити, що потік випромінювання, поглинений ціллю, спричиняє зміни теплового рельєфу з часом. В результаті трансформації на екрані пристрою відеокерування з'являється «інфрачервоне випромінювання - електричний сигнал» у вигляді видимого зображення, сформованого з періодом кадру теплового рельєфу.

Незважаючи на низьку енергетичну ефективність термоелектричного перетворення, піроелектричність не слід розглядати як слабкий ефект. Наприклад, турмалінова пластина товщиною 1 мм, нагріта 10 К, створює потенціал 1,2 кВ, і це, незважаючи на те, що турмалін має відносно невеликий піроелектричний коефіцієнт. У випадку сильного піроелектричного - тригліцину сульфату (TGS) -

його швидке нагрівання може спричинити електричний пробій через піроелектричний потенціал. Можливо, з цієї причини досліджувались можливості створення піроелектричних генераторів, в яких піроелектрик можна багаторазово нагрівати та охолоджувати для отримання корисної електричної енергії.

Можливі переваги таких піроелектричних генераторів для виробництва електроенергії (порівняно із звичайними тепловими двигунами та електричними генераторами) включають низькі робочі температури, менш громіздке обладнання та менше рухомих частин. Такі генератори використовують принцип багатоступеневих пристроїв, оптимізуючи умови енергообміну між послідовними каскадами. Для порівняння конкурентоспроможності піроелектриків з іншими типами подібних пристроїв можна порівняти дані різних типів твердотільних перетворювачів енергії: радіоізотоп-термоелектрик має масу 200 кг / кВт і ефективність до 3%; фотоелектричні напівпровідники (сонячні елементи) мають масу 10 кг / кВт і ефективність до 40%; піроелектричний багатоступеневий каскад має масу 4 кг / кВт і ефективність до 10%. Тим не менше, піроелектричні прилади ще далеко не готові до промислового застосування.

1.1. Моделювання піроелектричного ефекту

Як вже згадувалося раніше, піроелектричний ефект можна спостерігати природним чином у полярних кристалах (а також у поляризованій сегнетоелектричній кераміці та полярних полімерах). Більше того, цей ефект також може бути штучно викликаний в неполярних діелектриках за допомогою поля електричного зміщення, а також частковим обмеженням деяких типів деформацій в полярно-нейтральних п'єзоелектриках (цей останній випадок вже детально розглядався в главі 2). Далі будуть розглянуті базові моделі природної піроелектрики в полярно чутливих кристалах, а потім електроіндукований піроелектричний ефект.

Коротше кажучи, фізичний механізм піроелектричного ефекту такий: за постійних зовнішніх умов (температури, тиску тощо) внутрішня структура полярного кристала відповідає його енергетичному мінімуму. У той же час полярно-чутливі міжатомні зв'язки, що прагнуть до взаємного впорядкування,

перебувають у тонкій рівновазі з тепловим хаотичним рухом атомів кристалічної решітки. Коли ця рівновага змінюється, спричинена, наприклад, зміною температури (тобто зміною теплової енергії), полярний кристал негайно реагує на цю зміну появою електричної поляризації - зв'язаних зарядів на поверхні кристала.

Спрощена модель звичайного піроелектричного ефекту враховує одновимірне структурне впорядкування полярно-чутливих зв'язків, використовуючи дуже просту модель на рис. 1.3.



Рисунок 1.3 – Спрощене представлення полярно чутливих структур у кристалічній 1D дипольній моделі

Традиційно піроелектричний ефект пояснюється двома механізмами: по-перше, зміною орієнтації полярно-чутливих зв'язків внаслідок зміни інтенсивності теплового хаотичного руху, а, по-друге, п'єзоелектричним ефектом, викликаним термічною деформацією полярного кристал. Відповідно ці ефекти називаються первинними та вторинними ефектами, які описуються піроелектричними коефіцієнтами $\gamma^{(1)}$ та $\gamma^{(2)}$. У випадку механічно вільного кристала обидва ці механізми сприяють термічно індукованій електричній реакції: $P = \gamma \cdot \Delta T$, де $\gamma = \gamma^{(1)} + \gamma^{(2)}$. Полярно-чутлива структура піроелектрика (що виглядає як прихована внутрішня полярність) здатна забезпечити електричну (векторну) реакцію на скалярні зовнішні впливи: в даному випадку, коли температура змінюється.

Первинний механізм піроелектрики, тобто зміна орієнтації полярно-чутливих структурних одиниць, проявляється незалежно від механічних умов, в яких знаходиться кристал (тобто, механічно він вільний чи затиснутий). Слід зазначити, що первинний ефект найбільш помітний вище температури Дебая

($T > \theta_D$), коли теплові коливання в кристалі (тобто фонони) стають достатньо активними.

Вторинний механізм піроелектрики, тобто п'єзоперетворення теплової деформації, можливий лише в механічно вільних кристалах. Зазвичай (але не завжди) цей ефект переважає при нижчих температурах ($T < \theta_D$).

Обидва механізми схематично проілюстровано на рис. 1.4 температурними перетвореннями одновимірної моделі, яка являє собою ланцюг довжиною l і виконаний з полярних пар. Передбачається, що у початковому стані полярного кристала (при дуже низькій температурі T_1) неминучі квантові коливання кристалічної решітки перешкоджають повному впорядкуванню полярно-чутливих зв'язків.

Далі, як видно з рис. 1.4, при підвищенні температури до T_2 відбувається частинне впорядкування полярно-чутливої структури, під час якої її довжина зменшується на $-\Delta l_2$. Подальше підвищення температури, що супроводжується суттєвим збільшенням концентрації фононів, призводить до теплового розширення модельного ланцюга

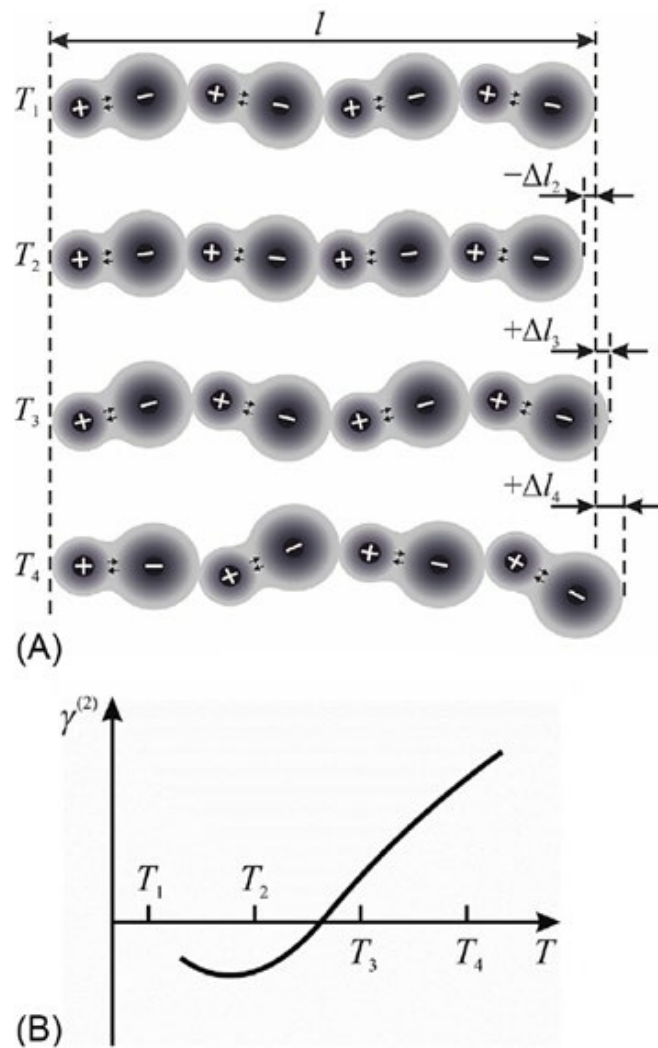


Рисунок 1.4 – Одновимірна модель піроелектрики (А): T_1 - полярно-чутливий ланцюг довжиною l при дуже низькій температурі; T_2 - часткове впорядкування полярно-чутливих зв'язків, що супроводжується стисненням ланцюга на $-\Delta l_2$; в той час як T_3 , T_4 демонструють термічно активоване разупорядкування з подовженням ланцюга на $+\Delta l_3$ та $+\Delta l_4$; (В) вторинна піроелектрична залежність від температурної залежності.

Вторинний піроелектричний ефект можна пояснити одновимірною моделлю, представленою раніше, як п'єзоелектричну реакцію ланцюга. Дійсно, будь-яке механічне розтягування або стиснення модельного ланцюга призводить до додаткової зміни питомого електричного моменту: $\Delta M_{i2} \sim \Delta l/l$. Таким чином, не лише із загальних міркувань, а й з поданої простої моделі випливає, що будь-який

піроелектрик повинен мати п'єзоелектричні властивості (але не будь-який п'єзоелектрик, у свою чергу, має піроелектричні властивості за звичайних умов).

У разі вторинного піроелектричного ефекту пропорційність електричного моменту ΔM_{i2} приросту температури ΔT є результатом лінійної залежності теплової деформації від температури: $\Delta l \sim \alpha \Delta T$, де α - коефіцієнт теплового розширення, а також результат лінійної залежності механічно наведеного електричного моменту ΔM_{i2} від відносної деформації, що означає прямий п'єзоелектричний ефект: $\Delta M_{i2} \sim e \Delta l / l$, де e - п'єзоелектрична постійна деформації. З цих двох формул можна отримати просте лінійне рівняння вторинного піроелектричного ефекту: $\Delta M_i = \gamma^{(2)} \Delta T$, де $\gamma^{(2)} = e \alpha$ - вторинний піроелектричний коефіцієнт, отриманий в результаті п'єзоелектричного перетворення теплової деформації. Практично залежність $\gamma^{(2)}(T)$ впливає із температурної залежності коефіцієнта теплового розширення $\alpha(T)$, який у полярних кристалах при низьких температурах є негативним, але потім змінюється відповідно до закону $\gamma^{(2)} \sim \alpha \sim T^3$.

Деякі приклади залежності $\gamma^{(2)}(T)$ у піроелектричних кристалах наведені на рис.1.5. Зазвичай при низьких температурах піроелектричність зменшується до негативних значень. Більше того, найбільший вторинний піроелектричний коефіцієнт спостерігається у кристалі сульфату літію, який при нормальних температурах має технічне застосування в якості термодатчика (завдяки низькій діелектричній проникності та високій стабільності). У піроелектричних напівпровідниках групи $A^{II}B^{VI}$ (CdS є їх представником), а також в інших гексагональних кристалах, залежність $\gamma^{(2)}(T)$ показана на рис. 1.5.В, піроелектричний ефект значно менший, ніж у сульфату літію (зауважте, що особливі характеристики $\gamma^{(2)}(T)$ оксиду берилію обумовлені його дуже високою температурою Дебая).

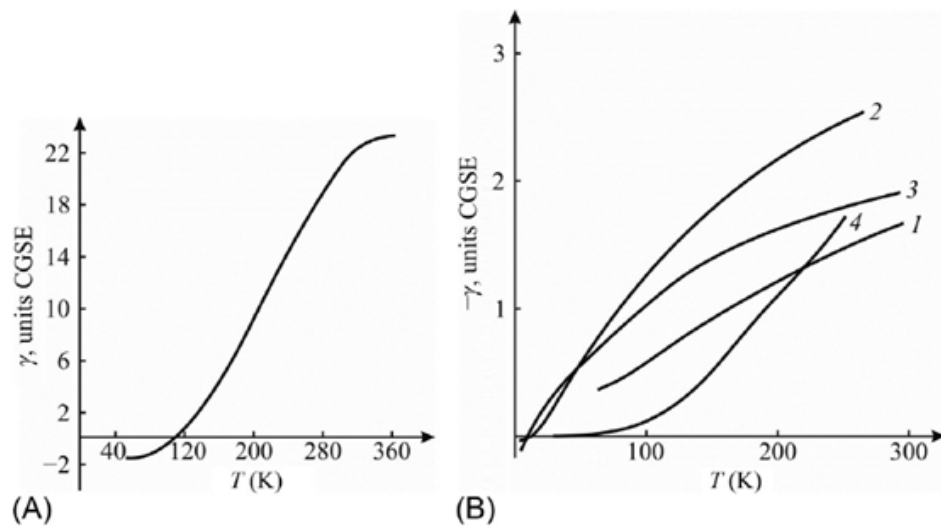


Рисунок 1.5 – Вторинний піроелектричний коефіцієнт температурної залежності: (A) кристал сульфату літію, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; (B) турмалін, $\text{NaMg} [\text{Al}_3\text{B}_3\text{SiO}_2(\text{OOH})_{30}]$ (1), ZnO (2), CdS (3), BeO (4).

Примітно, що в більшості полярних кристалів, коефіцієнт теплового розширення при низькій температурі стає негативним. Відповідно, їх піроелектричний коефіцієнт $\gamma^{(2)}(T)$ змінює свій знак, як видно на рис. 1.4; крім того, слід зазначити, що зміну знака піроелектричного коефіцієнта навряд чи можна пояснити, дотримуючись моделі спонтанної поляризації.

Таким чином, вторинний піроелектричний коефіцієнт можна виміряти як різницю між піроелектричними коефіцієнтами механічно вільних та затиснутих кристалів. Цей коефіцієнт також можна розрахувати з рівняння п'єзоелектричної характеристики: $M_i = e_{im}x_m$, де e_{im} - компоненти п'єзоелектричного модуля (тензор третього рангу), а x_m - компонент деформації (тензор другого рангу). Під тепловим впливом цей ефект збуджується термічно індукованими деформаціями в кристалі: $x_m = \alpha_m dT$, де α_m - складова коефіцієнта теплового розширення (який також є тензором другого рангу). Слід зазначити, що традиційно компоненти симетричних тензорів другого рангу (наприклад, деформація x_m , напруга X_n та інші) позначаються одним показником, який, однак, має шість значень: $m, n = 1, 2, \dots, 6$, тоді як компоненти тензорів (векторів) першого рангу зазвичай характеризуються показником із трьома значеннями: $i = 1, 2, 3$. В результаті

компоненти вторинного піроелектричного коефіцієнта записуються так: $\gamma_i^{(2)} = \epsilon_{im} \alpha_m$.

Первинний піроелектричний ефект потрібно обговорити більш докладно. Енергія зв'язку полярних зв'язків визначає їх стійкість до хаотичного теплового руху, і ці зв'язки реагують на зовнішню дію зміною, що супроводжується електричною реакцією, тобто індукованою поляризацією. Послаблення або посилення стійкості полярно-чутливої структури залежить від інтенсивності теплового руху в кристалі. При цьому в першому наближенні термічно індукований елементарний електричний полярний момент dm можна вважати пропорційним інтенсивності теплового руху: $dm \sim k_B T$. Щільність термічно індукованого електричного моменту $1D$ полярного ланцюга M_{i1} можна отримати, підсумувавши елементарні моменти вздовж ланцюга: $M_{i1} = \gamma^{(1)} \Delta T$, де ΔT - деякий інтервал температури, а $\gamma^{(1)}$ - первинний піроелектричний коефіцієнт, що виникає внаслідок електричної реакції полярно-чутливого кристала.

Реакція "більш стійких" полярно-чутливих зв'язків на зовнішній вплив (в даному випадку на зміну температури) набагато слабкіша, ніж реакція "більш гнучких" полярних зв'язків. Тому в «більш стійких» піроелектриках первинний коефіцієнт $\gamma^{(1)}$ набагато менше, ніж у «більш податливих» піроелектриках, які, як правило, є сегнетоелектриками. Дійсно, в сегнетоелектриках, зрештою, тепловий хаотичний рух руйнує будь-яку кореляцію полярно-чутливого зв'язку в точці Кюрі. (У зв'язку з цим слід зазначити, що в сегнетоелектриках через слабкість їх полярного зв'язку зовнішнє електричне поле здатне переорієнтувати напрямок цих зв'язків на протилежний, утворюючи діелектричну петлю гістерезису.)

В даний час досліджено десятки піроелектричних кристалів і розроблено багато нових композицій. Однак на рис. 1.6 наведені лише класичні приклади: піроелектричні коефіцієнти для двох добре вивчених кристалів: солі Рошеля (RS) та тригліцину сульфату (TGS). Вивчення RC представляє лише академічний інтерес, особливо в тому сенсі, що в цьому кристалі спостерігаються два фазових переходи: сегнетоелектричний фазовий перехід при $+ 24^\circ\text{C}$ та

антифероелектричний фазовий перехід при -18°C . У зв'язку з цим піроелектричний коефіцієнт в RC змінює свій знак. У кристалі TGS первинний піроелектричний коефіцієнт досягає рекордного значення серед кристалічних піроелектриків ($\gamma \sim 350 \mu\text{C}/(\text{m}^2\text{K})$). Крім того, для практичного застосування дуже зручно, що максимум піроелектричного коефіцієнта $\gamma^{(1)}(T)$ в кристалах TGS знаходиться в області нормальних температур.

Підсумовуючи це обговорення та враховуючи обидва класичні механізми піроелектрики, для термічно індукованої поляризації можна отримати:

$$\Delta M_i = (\gamma^{(1)} + \gamma^{(2)})\Delta T$$

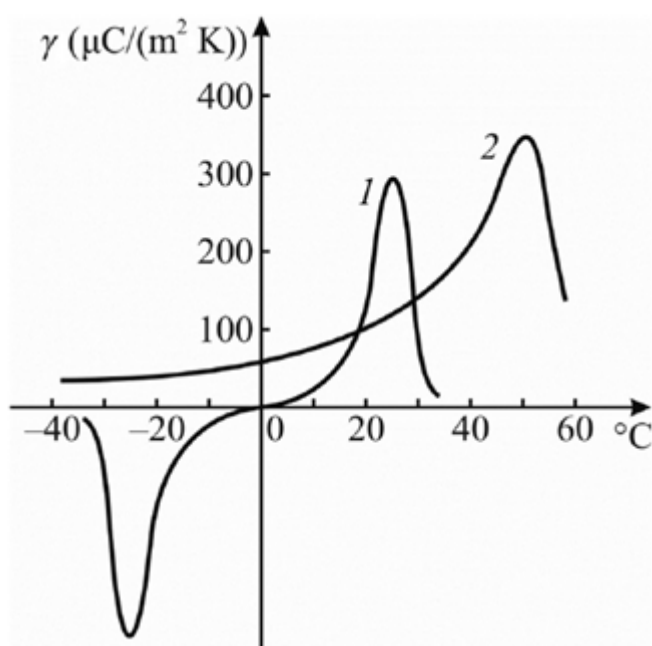


Рисунок 1.6 – Піроелектричний коефіцієнт температурної залежності: 1 - сіль Рошеля ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$); 2 — тригліцин сульфат ($(\text{NU}_3\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$).

Електричний момент, викликаний зміною температури в лінійних («стійких») піроелектриках (таких як кристали турмаліну або сульфату літію), здебільшого обумовлений термічною деформацією кристала. Навпаки, у нелінійних («гнучких») піроелектриків (до яких входять сегнетоелектрики), індукований температурою електричний момент обумовлений головним чином тепловим спотворенням дипольної типу, орієнтованої полярної чутливої

структури. При цьому велика зміна полярної чутливості з температурою в сегнетоелектриках поблизу точки Кюрі описується рівнянням $\Delta M_i \sim (\theta - T)^{0,5}$, де θ - температура Кюрі-Вейса, а степінь “0,5” - критичний індекс Ландау. У всіх цих випадках поведінка піроелектриків відповідає одновимірній моделі полярності.

Електроіндукований штучний піроелектричний ефект знаходить застосування в датчиках матриці інфрачервоного зображення, в яких використовується параелектрична кераміка. Така матриця складається з тисяч однакових мініатюрних піроелектричних елементів, кожен з яких підключений до власного підсилювача (який також має форму відповідної матриці). Кераміку використовують, оскільки в кристалі важко забезпечити рівномірність усіх елементів через неминучі зміни в умовах росту кристалів.

Відомі деякі конструкції ІЧ-зображень, в яких сегнетоелектрична кераміка використовується нижче температури Кюрі, в якій, тим не менш, необхідно підтримувати однакову поляризацію всіх елементів за допомогою поля електричного зміщення. У цьому випадку доцільно говорити про електрично підтримуваний піроелектричний ефект. Деякі компанії використовують кераміку на основі титанату свинцю для таких мікроелектронних зображень, наприклад, $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$; такі прилади забезпечують інфрачервоне спостереження з температурним контрастом, кращим ніж 1°C .

Для ще більшої чутливості можна вибрати діелектрик з найбільшою залежністю діелектричної проникності від температури; такими є сегнетоелектрики у їх параелектричній фазі, де залежність $\varepsilon(T)$ описується законом Кюрі-Вейса (рис. 1.7А). Наприклад, Texas Instruments застосував для цієї мети твердий керамічний розчин $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ (BST) з точкою Кюрі близько 20°C з максимальною діелектричною проникністю близько 25000. Однак над точкою Кюрі полярно-чутливі зв'язки в параелектриці неупорядковані, так що для наведення піроелектричного ефекту необхідно застосовувати зовнішнє поле електричного зміщення E_b (у випадку BST оптимальний E_b становить приблизно 4 кВ/см).

Пунктирна лінія на рис. 1.7А показує температурну залежність поляризації без застосування поля зовнішнього зміщення, тоді як суцільна лінія характеризує поляризацію в полі зміщення. Це поле зміщує фазовий перехід у бік більш високих температур, і таке зменшення $P(T)$ дозволяє рекордну зміну температури на $+\delta T$ або $-\delta T$ шляхом вимірювання піроелектричного струму, індукованого зміною поляризації ($+\delta P$ або $-\delta P$). У вибраній робочій точці (при температурі T_b і полі зміщення E_b) індукована поляризація дорівнює P_b , будучи нерівноважною без зовнішньої електричної підтримки. Електричне поле E_b , яке утримує індуковану ним поляризацію при заданій температурі T_b , чинить опір природному розладу полярних зв'язків, спричиненому випадковим тепловим рухом кристалічної решітки. Зміна цієї температури на $\pm\delta T$ внаслідок зовнішнього нагрівання або охолодження порушує цю рівновагу, і коли встановлюється нова рівновага, поляризація змінюється на $\pm\delta P$, що призводить до реєстрації нової температури за допомогою струму сигналу, що протікає через відповідний транзистор.

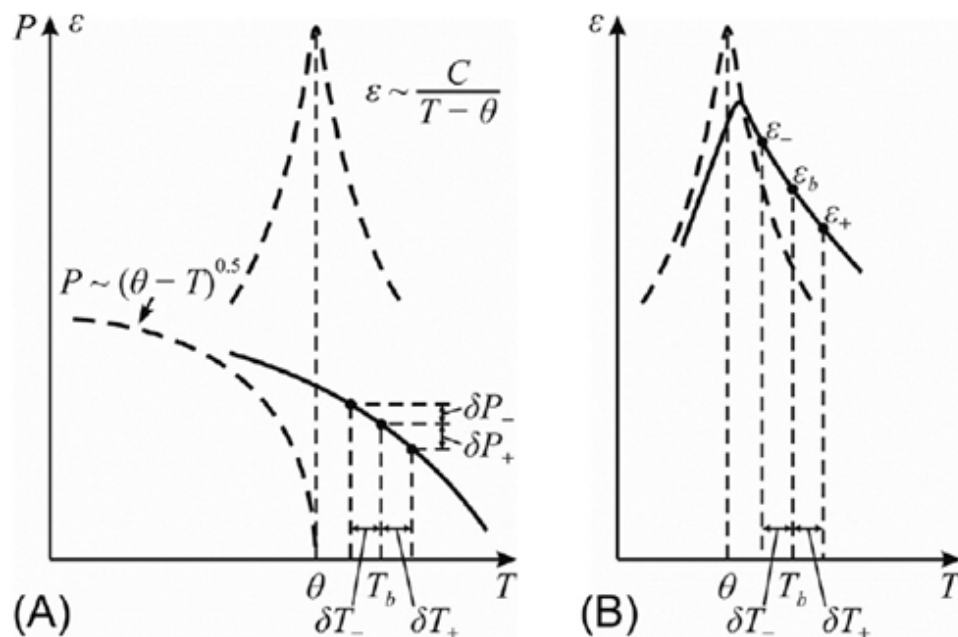


Рисунок 1.7 – Електроіндукований піроелектричний ефект у параелектричній фазі сегнетоелектрика: (А) діелектрична проникність ϵ та реверсивна поляризаційна залежність температури P ; (В) діелектрична проникність ϵ (пунктирна лінія без поля зміщення, суцільна лінія - у полі зміщення).

Слід зазначити, що механізм електроіндукованої піроелектричної реакції можна пояснити по-різному (рис. 1.7В). Особливо для сегнетоелектриків, температурний максимум діелектричної проникності під дією поля електричного зміщення розширюється і зміщується у бік високих температур. У вибраній робочій точці з полем зміщення E_b і базовою температурою T_b діелектрична проникність дорівнює ϵ_b , тому елемент датчика має ємність $C_b \sim \epsilon_b$ і містить електричний заряд $Q_b \sim C_b$. Якщо температура датчика підвищується на $+\delta T$, ємність елемента зменшується на δC ; більше того, надлишковий заряд $+\delta Q_b$ надходить у вхідний контур підсилювача, реєструючи підвищення температури. Подібним чином, при зниженні температури на $-\delta T$, ємність піроелектричного елемента збільшується, а електричне поле зміщення додатково поповнює його зарядом $+\delta Q_b$, який реєструється підсилювачем у вигляді електричного сигналу протилежної полярності.

У військових технологіях мікроелектронні матричні піроелектрики широко використовуються у відіконах: матричні пристрої дозволяють досліджувати просторовий розподіл випромінювання. Такі чутливі приймачі випромінювання можуть складатися з багатьох піроелектричних елементів, що утворюють піроелектричну лінію (з декількома десятками елементів) або піроелектричної матриці (10^3 – 10^5 елементів). У таких матрицях тисячі мініатюрних піроелектричних елементів розміщені на одній кремнієвій пластині процесора. Кожен елементарний піроелемент підключений до входу відповідного інтегрального транзистора, так що квадратно-дюймова пластинка є твердотільним ІЧ-телевізійним приймачем. Такі неохолоджувані приймачі мають дуже високу чутливість, яка зростає із збільшенням квадратного кореня з числа елементів і може розрізняти температурний контраст 0,1–0,2 градуса.

В будь-якому п'єзоелектричному (включаючи непіроелектричний) може бути отриманий штучний піроелектричний ефект (термомеханічно індукований штучний піроелектричний ефект), який може представляти інтерес для практичного застосування. Величини такого механічно індукованого піроелектричного ефекту та звичайного піроелектричного ефекту можна

порівняти на прикладі кристала ніобату літію. У кристалі LiNbO_3 , крім піроелектричної полярної осі, є також три полярно-нейтральні осі, а в зрізах кристалів, виконаних перпендикулярно до будь-якої з цих осей з обмеженням термічної деформації (наприклад, шляхом наклеювання такого зрізу на підкладку з кремнеземного скла), можна отримати штучний піроелектричний ефект із штучним піроелектричним коефіцієнтом $\gamma^*_2 = 40 \text{ } \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$, що лише трохи поступається звичайному піроелектричному коефіцієнту LiNbO_3 , рівному $\gamma^*_3 = 50 \text{ } \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$.

У той же час термомеханічно індукований піроелектричний ефект відкриває абсолютно нові можливості для використання широкозонних напівпровідників-п'єзоелектриків. У них досить помітний штучний піроелектричний ефект: коефіцієнт арсеніду галію становить $\gamma^*_{111} = 1.5 \text{ } \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ (порівняно з відомим піроелектричним турмаліном з $\gamma = 4 \text{ } \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$). У кристалі германата вісмуту ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$) цей параметр дорівнює $\gamma^*_{[111]} = 50 \text{ } \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$, що багаторазово перевищує ефекти кварцу та GaAs. Можна припустити, що температурну залежність п'єзоелектричної полярної чутливості можна використовувати в мікроелектроніці для термодатчиків.

Таким чином, фізичні механізми піроелектричного ефекту можуть бути різними.

1.2. Термодинамічний опис піроелектричного ефекту

Піроелектричний ефект визначається як електрична реакція полярного кристала на рівномірну зміну температури кристала. Як показано на рис. 1.8, піроелектричний ефект може бути описаний чотирма різними рівняннями (залежно від теплових та електричних умов). Оскільки піроелектричний ефект може бути первинним та вторинним, в цих рівняннях необхідно враховувати механічні граничні умови. Доцільно розглянути термодинаміку піроелектричного ефекту, беручи до уваги ті граничні умови, які використовуються в найпоширенішому випадку застосування піроелектриків у термодатчику.

У механічно вільному кристалі (при напрузі $X_m = 0$) в електрично вільних умовах (кристал знаходиться в замкнутому контурі, коли $E_i = 0$) виникаючий

піроелектричний струм визначається піроелектричним коефіцієнтом $\gamma_i^{X,E}$, де індекси вказують на постійність електричного поля та механічних напружень під час термодинамічних процесів піроелектричної реакції; індекс означає, що піроелектричний коефіцієнт є вектором. Насправді електричне поле та механічне напруження не завжди дорівнюють нулю, але передбачається, що вони залишаються незмінними; наприклад, полікристалічній матриці піроелектричних датчиків зазвичай потрібне незмінне поле електричного переміщення для орієнтації сегнетоелектричних доменів; більше того, ця мішень зазнає постійних механічних навантажень, оскільки вона осідає на підкладці.

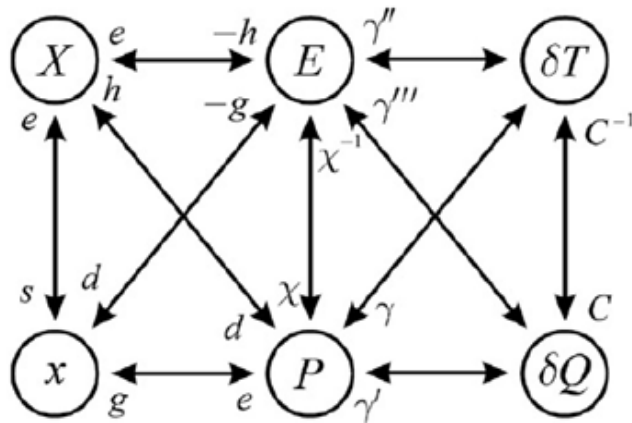


Рисунок 1.8 – Схема зв'язування механічних, електричних та теплових ефектів у полярному діелектрику.

Як впливає з простої моделі піроелектрики, показаної на рис. 1.2, традиційно прийнятий феноменологічний поділ піроелектричного ефекту на первинний та вторинний ефекти з коефіцієнтами $\gamma^{(1)}$ та $\gamma^{(2)}$ відповідно:

$$\gamma_i^{X,E} = \gamma_i^{(1)} + \gamma_i^{(2)} = \gamma_i^x + d_{im}^T \cdot c_{mn}^{X,E} \cdot \alpha_n^{X,E}, i = 1,2,3; m, n = 1,2 \dots 6.$$

Внесок первинного піроелектричного ефекту можна знайти під час дослідження механічно затиснутого кристала, коли деформація відсутня ($x_n = 0$), тобто $\gamma^{(1)} = \gamma_i^x$. Внесок вторинного ефекту можна експериментально знайти як різницю між піроелектричними коефіцієнтами вільних та затиснутих кристалів: $\gamma_i^{(2)} = \gamma_i^{X,E} - \gamma_i^x$, яку можна обчислити за допомогою рівняння, написаного вище, з відомими компонентами п'єзоелектричного модуля d_{im}^T , пружною жорсткістю

$c_{mn}^{X,E}$ та коефіцієнтом теплового розширення $\alpha_n^{X,E}$ (надрядкові знаки відповідають різним граничним умовам). Зазвичай в лінійних («стійких») піроелектриках $\gamma = 10^{-7} - 10^{-5} \text{ См}^{-4}\text{К}^{-1}$, тоді як у нелінійних («гнучких») піроелектриках-сегнетоелектриках $\gamma = 10^{-5} - 10^{-3} \text{ См}^{-4}\text{К}^{-1}$.

Слід нагадати, що вимоги до симетрії допускають як первинні, так і вторинні піроелектричні ефекти лише у 10 з 20 п'єзоелектричних класів кристалів. При цьому в піроелектричному кристалі існує «своєрідний полярний напрямок», уздовж якого піроелектрична реакція показує максимуму (рис. 1.1В). В решті 10 п'єзоелектричних, але не піроелектричних класів кристалів, ніякий скалярний (однорідний) вплив, включаючи температуру, не може призвести до векторної (електричної) реакції в однорідних граничних умовах, тобто якщо кристал механічно повністю вільний або повністю затиснутий. Для збудження електричної реакції в п'єзоелектриці термічним впливом необхідні градієнт температури або неоднорідні граничні умови.

Піроелектрик - це перетворювач теплової енергії в електричну. При використанні електрокалорійного ефекту, який є зворотним ефектом до піроелектричного ефекту, електрична енергія перетворюється на тепло. Ефективність цих перетворень характеризується коефіцієнтом електротермічного зв'язку $K_{TE} = K_{ET}$. Коефіцієнт потужності термоелектричного перетворення K_{TE}^2 показує, яка частина теплової енергії dW_T , що подається до реформаційного елементу, перетворюється в електричну енергію dW_E :

$$K_{ET}^2 = \frac{dW_E}{dW_T}.$$

З огляду на деякі труднощі, пов'язані з визначенням K_{ET} в динамічному режимі роботи, ефективність термоелектричного перетворення можна оцінити за допомогою квазістатичних термодинамічних співвідношень, отриманих з термодинамічного потенціалу Гіббса (G) або на основі електричного потенціалу Гіббса (G_2), який описує рівноважні властивості кристалів.

Існує вісім термодинамічних потенціалів, що відповідає восьми комбінаціям спряжених термодинамічних змінних D і E , X і X , S і T ; три з них можуть бути

обрані як залежні змінні, а решта три як незалежні змінні. Для потенціалу G незалежними змінними є напруга (X), електричне поле (E) і температура (T), тоді як залежними змінними є деформація (x), електричне переміщення (D) та ентропія (S). У випадку потенційного G_2 незалежними змінними є деформація (x), електричне поле (E) та температура (T), тоді як залежними змінними є напруга (X), електричне переміщення (D) та ентропія (S). Приріст термодинамічних потенціалів визначається роботою, виконаною реформативним елементом за певних граничних умов, характерних для даного функціонального елемента:

$$dG = -x_i dX_i - D_n dE_n - SdT, \quad dG_2 = X_i dx_i - D_m dE_m - SdT$$

де

$$x_j = -\frac{\partial G}{\partial X_j}; \quad D_m = -\frac{\partial G}{\partial E_m}; \quad S = -\frac{\partial G}{\partial T}$$

і, відповідно

$$X_j = \frac{\partial G_2}{\partial x_j}; \quad D_m = -\frac{\partial G_2}{\partial E_m}; \quad S = -\frac{\partial G_2}{\partial T};$$

де: $i, j = 1, 2, 3$ і $n, m = 1, 2, \dots, 6$.

Вибір потенціалів (з можливих восьми) для оцінки роботи, проведеної термодинамічною системою, визначається механічними, електричними та тепловими граничними умовами, за яких працює елемент пристрою. Зміна незалежних змінних (X, E, T), що відповідає рівнянню стану для залежних змінних (x, D, S), де індекси X, E, T позначають так звані граничні умови, які повинні бути незмінними, при цьому вимірюються параметри кристалів:

$$dx_n = s_{nm}^{E,T} dX_m + d_{in}^{X,T} dE_i + \alpha_n^{X,E} dT;$$

$$dD_n = d_{nj}^{E,T} dX_j + \varepsilon_{nm}^{X,T} dE_m + \gamma_n^{X,E} dT;$$

$$dS = \alpha_j^{X,E} dX_j + \gamma_n^{X,T} dE_n + \frac{C^{X,E} dT}{T}.$$

У попередніх виразах застосовуються наступні позначення:

$$s_{nm}^{E,T} = \frac{dx_n}{dX_m} = -\frac{\partial^2 G}{\partial X_m \partial X_n}$$

- пружна жорсткість, тензор четвертого рангу;

$$d_{nj}^{X,T} = d_{nj}^T = \frac{dx_n}{dE_i} = \frac{dD_j}{dX_n} = -\frac{\partial^2 G}{\partial X_n \partial E_j}$$

- тензор діелектричної проникності, тензор другого рангу;

$$\alpha_n^{X,E} = \frac{dx_n}{dT} = -\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial X_n}$$

- тензор теплового розширення вільного кристала, тензор другого рангу;

$$\gamma_i^{X,E} = \frac{dD_i}{dT} = \frac{dS}{dE_i} = -\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial E_i}$$

- піроелектричний коефіцієнт, тензор першого рангу;

$$C^{X,E} = \frac{T dS}{\delta T} = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$$

- питома об'ємна теплоємність, скаляр.

Перетворення тензору п'єзоелектричних деформацій: $e_{nj}^{x,T} = e_{nj}^{E,T} = e_{nj}^E$.

Беручи до уваги, що форма та об'єм піроелектричного елемента не змінюються ($x = 0$, тобто кристал затискається механічно), з попередніх рівнянь у випадку $E = 0$ можна отримати внесок у термічно індуковану поляризацію P_i від первинного піроелектричного ефекту:

$$dP^i = \gamma_i^x dT,$$

де $\gamma_i^x = \gamma_i^{(1)}$.

Попередні рівняння також дозволяють знайти п'єзоелектричний внесок у піроелектричний коефіцієнт, а також у діелектричну проникність та об'ємну питому теплоємність кристала. Вимірювання піроелектричного ефекту зазвичай проводяться за умови $E = 0$. Можна отримати наступну залежність між піроелектричним коефіцієнтом механічно вільного ($X = 0$) кристала та механічно затиснутого ($x = 0$) кристала:

$$\gamma_i^X = \gamma_i^x + \varepsilon_{mi}^{x,T} + d_{ni}^T e_{nj}^T,$$

де $d_{ni}^T e_{nj}^T$ - п'єзоелектричний внесок у діелектричну проникність.

Для теплоємності коротко замненого ($E = 0$) та механічно вільного ($X = 0$) піроелектричного кристала виконується таке співвідношення:

$$C^{E,X} = C^{E,x} + T \alpha_m^E c_m^{E,T}.$$

Різниця між $C^{E,X}$ та $C^{E,x}$ невелика, так що в позначенні об'ємної питомої теплоти можна зберегти лише один верхній індекс: C^E .

З попередніх рівнянь випливає, що при використанні піроелектричного елемента за відсутності механічного напруження ($X = 0$) та коли електричне поле відсутнє ($E = 0$), накопичення електричної енергії в піроелектричному елементі dW_E описується потенціалом G , який у даній граничній умові відповідає виразу:

$$dW_E = D_i dE_i = \frac{(dP_i)^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^{X,T}} = \frac{(\gamma_i^{X,E})^2 (dT)^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^{X,T}},$$

де $dP_i = dD_i$ і dW_E - кількість електричної енергії, отриманої в процесі піроелектричного ефекту.

Теплова енергія dW_T , яка витрачається на накопичення енергії в кристалі, за визначенням дорівнює $dS \cdot dT$; за даної граничної умови це відповідає виразу:

$$dS \cdot dT = \left(a_m^{X,E} dX_m + \gamma_i^{X,T} dE_i + \frac{C^{X,E} dT}{T} \right) \cdot dT,$$

де прирости dX_m та dE_i відповідно представляють появу напруги та електричного поля в кристалі. Оцінка кількості $(a_m^{X,E} dX_m + \gamma_i^{X,T} dE_i)$ у різних піроелектричних кристалах показує, що вона не перевищує частки відсотка від величини $(\frac{C^{X,E} dT}{T})$, тому

$$dW_T = \frac{C^{X,E} (dT)^2}{T_p},$$

де $T_p = T$ - робоча температура елемента, а dW_T - отримана кількість теплової енергії.

Тому, коли піроелектричний елемент механічно вільний ($X = 0$), справедливим стає наступне рівняння:

$$K_{ET}^2 = \frac{\left[\frac{(\gamma_i^{X,E})^2 (dT)^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^{X,T}} \right]}{\left[\frac{C^{X,E} (dT)^2}{T_p} \right]} = \frac{(\gamma_i^{X,E})^2 T_p}{\varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^{X,T} C^{X,E}}.$$

Подібним чином коефіцієнт електротермічного перетворення для механічно затиснутого кристалічного елемента є:

$$K_{ET}^2 = \frac{\left[\frac{(\gamma_i^{x,E})^2 (dT)^2}{\epsilon_0 \epsilon_{ij}^{x,T}} \right]}{\left[\frac{C^{x,E} (dT)^2}{T_p} \right]} = \frac{(\gamma_i^{x,E})^2 T_p}{\epsilon_0 \epsilon_{ij}^{x,T} C^{x,E}}.$$

Розрахунки показують, що навіть у найкращих піроелектриках коефіцієнт електротермічного перетворення малий: у кристалі TGS $K_{ET}^2 = 4\%$, у SBN ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$) $K_{ET}^2 = 1.2\%$, а в LiTaO_3 $K_{ET}^2 = 1\%$. В інших піроелектриках цей коефіцієнт ще менший: у BaTiO_3 $K_{ET}^2 = 0.25\%$, а в полімері PVDF $K_{ET}^2 = 0.2\%$. Порівняно низька ефективність термоелектричного перетворення обумовлена фізичною природою цього явища в діелектричних кристалах, які є «електрично стійкими» щодо зовнішніх впливів. Ефективність перетворення енергії набагато вища у випадку п'єзоелектричного ефекту. Відповідний коефіцієнт електромеханічного зчеплення K_{EM} значно перевищує коефіцієнт піроелектричного зчеплення K_{ET} . Значення K_{EM} іноді досягає $\sim 0,95$, а у випадку п'єзоелектричного резонансу в кристалах, що мають високу електромеханічну якість, цей коефіцієнт збільшується майже до 1.

Незважаючи на низький ККД, піроелектричний ефект використовується в основному для виявлення та вимірювання теплового потоку, а за певних умов і для безпосереднього переходу теплової енергії в електричну. "Пряме" перетворення тепла в електрику використовується в тепловізорах та у високочутливих температурних датчиках. Перевага піроелектричних датчиків полягає в тому, що вони використовують тепловий сигнал для перетворення електричних сигналів в діелектрики, в яких електрична провідність практично відсутня, а шум, що створюється носіями заряду, зводиться до нуля. Як відомо, найважливішою характеристикою датчика є відношення сигнал/шум, яке в піроелектриках перевищує цей параметр напівпровідникових датчиків (останні зазвичай потрібно охолоджувати).

Ефективність піроелектричних датчиків, які перетворюють інфрачервоне випромінювання в електричну енергію, оцінюється за допомогою спеціальних параметрів якості, які зазвичай називають показниками якості. На додаток до основного параметра (піроелектричний коефіцієнт γ), необхідні показники достоїнства. Наприклад, для піроелектричного елемента в умовах нагрівання, чим більша зміна температури, тим менша його об'ємна питома теплоємність CV ; також, коли напруга, що генерується елементом, стає більшою, тим меншою є її діелектрична проникність ϵ . Залежно від того, де використовується піроелектричний матеріал, показники його ефективності можуть помітно різнитися.

У разі застосування підсилювача з низьким імпедансом для ефективності датчика слід використовувати наступну величину: струмову чутливість $S_j = \gamma/CV$. Однак у випадку підсилювача з низьким імпедансом іншою важливою характеристикою є чутливість до напруги $S_v = \gamma/(C_v \epsilon_0 \epsilon)$. Для тепломагнітного матричного пристрою важливий коефіцієнт Ландау $\alpha_L = (T - \theta)/\epsilon_0 C$ (де C - постійна Кюрі-Вейса), оскільки він характеризує температурну залежність діелектричної проникності, так що показником достовірності є відношення $\gamma/(C_v \alpha_L \epsilon_0 \epsilon)$. Нарешті, для датчика температури на великі відстані, в якому найважливішим є низький рівень шуму в піроелектриці, рекомендується звертати увагу на наступне відношення: $\gamma/[C_v(\epsilon_0 \epsilon \tan \delta)^{1/2}]$, де $\tan \delta$ - характеристика діелектричних втрат. У таблиці 1 представлений ряд варіантів для піроелектриків із цими параметрами якості.

Перша група піроелектриків, представлена в таблиці 1, включає сегнетоелектрики з нелінійною залежністю $P(E)$: кристали тригліцинової сульфатної групи, ніобат літію та танталат літію, нітрат калію, титанат свинцю, поляризована кераміка цирконат-титанат. У сегнетоелектриках в основному використовується первинний піроелектричний ефект, який особливо великий поблизу точки Кюрі, де зміна температури полярно-чутливих зв'язків виражена дуже сильно, а піроелектричний коефіцієнт досягає максимуму.

Лінійні кристалічні піроелектрики (в яких залежність $P(E)$ є лінійною) можна віднести до другої групи піроелектриків. У них полярно-чутливі зв'язки мають однаковий напрямок у всьому кристалі (на відміну від сегнетоелектриків, які зазвичай поділяються на домени), і цей напрямок не може бути змінено зовнішнім електричним полем. Піроелектричний коефіцієнт лінійних піроелектриків дещо змінюється залежно від температури, ніколи не падаючи до нуля, як у сегнетоелектриках. Ці піроелектрики включають кристали $A^{II}V^{VI}$ зі структурою вюрциту (такі як CdS), а також сульфат літію, тетраборат літію та інші. У лінійних піроелектриках внесок вторинного піроелектричного ефекту є відносно великим і може перевищувати внесок первинного піроелектричного ефекту.

Полярні полімери (такі як плівки PVDF) та полярні композиційні матеріали можуть бути поміщені до третьої групи піроелектричних матеріалів. Вони потребують додаткової спеціальної обробки: розтягування плівки на кілька разів з подальшою поляризацією, в результаті чого полімерна плівка набуває піроелектричних властивостей. Піроелектричний коефіцієнт полімерних матеріалів нижчий, ніж коефіцієнт полярних монокристалів та піроелектричної кераміки, але плівки мають відмінні механічні властивості, будучи гнучкими матеріалами.

Для порівняння фізичних механізмів піроелектрики в різних піроелектричних матеріалах, а також для оцінки можливостей їх технічного застосування на рис. 1.9 наведені температурні залежності ефективності струму та напруги піроелементів.

Таблиця 1.1. Основні параметри піроелектриків: γ - піроелектричний коефіцієнт, ϵ - діелектрична проникність, λ - теплопровідність, C_V - об'ємна теплоємність, S_j - струмова чутливість, S_v - чутливість до напруги ($T = 20^\circ\text{C}$).

Матеріал	$\gamma(10^{-5} \text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1})$	ϵ	$\Lambda(\text{W} / \mu\text{C})$	$C_V (10^6 \text{ J}/(\text{m}^3\text{K}))$	$\gamma/C_V = S_j (10^{-11} \text{ A m/W})$	$\gamma/(C_V\epsilon) = S_V (10^{-12} \text{ A m/W})$
TGS $T_c=49^\circ\text{C}$	40	35	0.4	2.5	16	4.6
DTGS $T_c=61^\circ\text{C}$	27	18	0.4	2.5	10.8	6.0
DLaTGS $T_c=49.2^\circ\text{C}$	25	22	~ 0.4	2.6	9.8	4.5
TGSe $T_c=22^\circ\text{C}$	30	400	~ 0.4	1.8	16.8	0.4
LiTaO ₃ $T_c=618^\circ\text{C}$	22	52	4.2	3.2	6.9	1.3
LiNbO ₃ $T_c=1210^\circ\text{C}$	8	30	~ 4.0	2.8	2.9	0.9
Sr _{1/2} Ba _{1/2} Nb ₂ O ₆ $T_c=116^\circ\text{C}$	60	400	~ 2.0	2.34	25.6	0.6
PLZT (6/80/20) $T_c=120^\circ\text{C}$	76	1000	1.2	2.6	29	0.3
PLZT (4/65/35) $T_K=225^\circ\text{C}$	52	680	1.2	2.6	20	0.3
PVDF	3	11	11	2.4	1.3	1.0

Примітно, що кристали з максимальною струмочутливістю $\gamma/C_V = S_j$ не належать до термостабільних матеріалів. Зазвичай це сегнетоелектрики з точкою Кюрі θ близько 300 К. Піроелектричний коефіцієнт є максимальним поблизу θ ,

оскільки в цьому діапазоні температур найчастіше спостерігається здатність до поляризації температури. Зміна питомої теплоємності матеріалу мало впливає на зміну температури параметра якості γ/C_V . Кристали, що мають максимум цього параметра, тригліцинсульфат (TGS), дейтерований тригліцерину сульфат (DTGS) та ніобат стронцію-барію (SBN), належать до піродетекторів. Тому в цьому випадку чутливі приймачі потребують певної зовнішньої термостабілізації. У сегнетоелектричних кристалах титанату барію (BaTiO_3) та германата свинцю ($\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$) з досить низькою точкою Кюрі (400 та 450 К відповідно) термостійкість характеристики γ/C_V не дуже хороша. Навпаки, термостатично стабільними кристалами є танталат літію (LiTaO_3) та ніобату літію (LiNbO_3), а також кристали стибіоніобату свинцю (SbNbO_4), але останні недостатньо технологічно розроблені.

Поточна чутливість піроелектричних елементів, виготовлених з танталату та ніобату літію, на порядок нижча за кристали SBN та TGS. Для порівняння на рис. 1.9 показані γ/C_V характеристики нефероелектричних (але піроелектричних) кристалів: сульфїду кадмію (CdS) та цинциту (ZnS). Ці піроелектрики дуже термостабільні, але мають низьку чутливість; до того ж із підвищенням температури їх електропровідність зростає. Однак ці піроелектрики також заслуговують увагу, оскільки їх можна порівняно легко отримати у вигляді тонких шарів за допомогою сучасних мікроелектронних

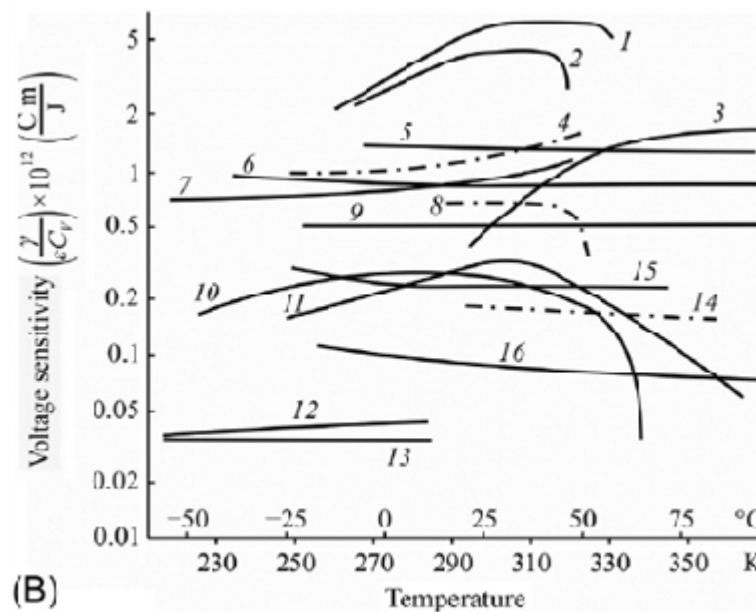
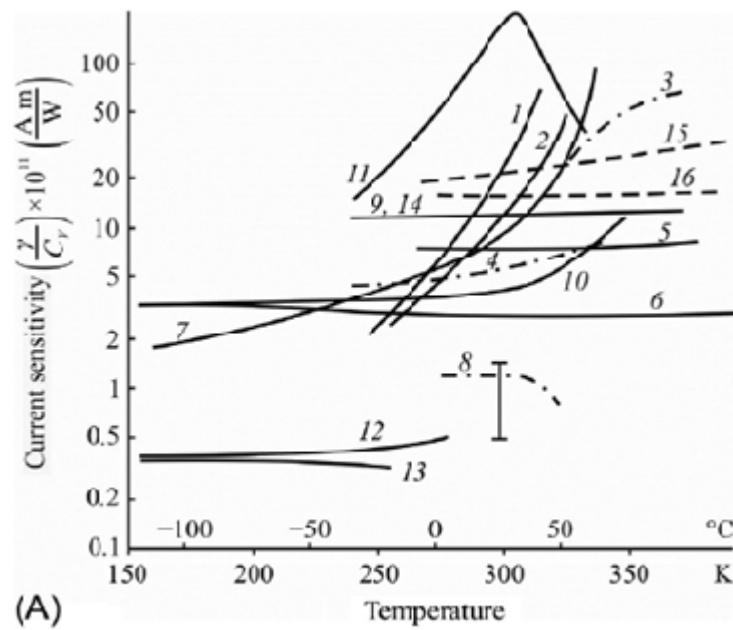


Рисунок 1.9– Температурна залежність чутливості струму (A) та напруги (B) у різних піроелектриках: 1— DTGS; 2— TGS; 3— BaTiO₃; 4— Li₂SO₄·H₂O; 5— LiTaO₃; 6— LiNbO₃; 7— Pb₅Ge₃O₁₁; 8— PVDF₂; 9— SbNbO₄; 10— Sn₂P₂S₆; 11— Sr_{0,75}Ba_{0,25}Nb₂O₆; 12— CdO; 13— ZnO; 14— PZT-5; 15— PZT-4; 16— PZT-1306.

технологій. Маючи мікронну товщину, плівки CdS та ZnS можна порівняно легко інтегрувати в монолітну структуру з кремнієм.

Іншими залежностями, показаними на рис. 1.9B, є варіація температури параметру якості вольт-ватної чутливості $\gamma/(C_V \epsilon) = S_V$. У цьому випадку на піку

температури параметра γ поблизу точки Кюрі сегнетоелектрик компенсується температурною залежністю його діелектричної проникності ε . За цим параметром кристали типу TGS мають явну перевагу над іншими піроелектриками. Однак ці кристали механічно крихкі, розчиняються у воді, і, якщо це можливо, їх слід замінити хімічно та механічно міцними піроелектриками, такими як монокристали LiTaO_3 , SbNbO_4 та тіогіпофосфат олова ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$).

Оскільки більшість піроелектриків належать до сегнетоелектриків, доцільно застосовувати термодинамічну теорію Ландау, розроблену для опису властивостей сегнетоелектриків, щоб частково проаналізувати температурну залежність достоїнств. Оскільки більшість сегнетоелектриків, що використовуються в піроелектричних датчиках, належать до кристалів з фазовим переходом другого порядку, то запропоноване Ландау розширення вільної енергії F в ряд на коливання поляризації має такий вигляд:

$$F(P, T) = \frac{1}{2} \alpha_L P^2 + \frac{1}{4} \beta_L P^4,$$

де температурно-залежний параметр Ландау $\alpha_L = \alpha_0(T - \theta) = (T - \theta)/\varepsilon_0 C$ (θ і C - температура та константа Кюрі-Вейса відповідно); β - температурно-залежний параметр Ландау. Враховуючи, що електричне поле можна визначити як похідну $\partial F / \partial P$, можна отримати наступне рівняння:

$$E = \alpha_L P + \beta_L P^3.$$

Для електрично вільного кристала ($E = 0$) можна отримати:

$$\left[\frac{T - \theta}{\varepsilon_0 C} \right] P + \beta_L P^3 = 0.$$

Зворотна діелектрична сприйнятливість становить $\chi^{-1} = dE/dP = d^2F/dP^2 = \alpha_L + 3\beta_L P^2$, але можна вважати, що $\chi \approx \varepsilon$, оскільки $\varepsilon = 1 + \chi$ і діелектрична проникність сегнетоелектриків дуже велика: $\varepsilon \gg 1$. У полярній фазі (коли $T < \theta$) умова мінімальної вільної енергії: $P = (T - \theta)^{0.5} / \varepsilon_0 C$. Оскільки діелектрична проникність визначається як

$$\varepsilon \cong \frac{\partial P}{\partial E} = \alpha_L + 3\beta_L P^2,$$

видно, що залежність діелектричної проникності нижче температури θ від температури: $\epsilon = C/[2(T - \theta)]$.

Згідно з теорією Дебая, підвищення температури теплоємності може бути представлене як: $\Delta C_V = (\partial F / \partial T)$. Оскільки з теорії Ландау випливає, що $P^2 = -\alpha_L / \beta_L$, то рівняння для вільної енергії матиме вигляд:

$$F(P, T) = \frac{1}{2} \alpha_L P^2 + \frac{1}{4} \beta_L P^4 = \frac{1}{2} \alpha_L \left(-\frac{\alpha_L}{\beta_L} \right) + \frac{1}{4} \beta_L \left(-\frac{\alpha_L}{\beta_L} \right)^2 = -\frac{\alpha_L^2}{4\beta_L}.$$

Після диференціювання цього рівняння по температурі, отримаємо:

$$\Delta C_V = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = \frac{\frac{1}{2}(\theta - T)}{\beta_L (\epsilon_0 C)^2},$$

$$C_V = C_{V0} + \Delta C_V = C_{V0} + \frac{\frac{1}{2}(\theta - T)}{\beta_L (\epsilon_0 C)^2}.$$

Підстановка зазначених температурних залежностей C_V , ϵ та γ у формулу для основних параметрів якості піроелектриків (див. таблицю 1) дозволяє дати їх температурну залежність у вигляді:

$$\gamma = \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{1}{2} (\beta_L \epsilon_0 C)^{-\frac{1}{2}} (\theta - T)^{-\frac{1}{2}};$$

$$\frac{\gamma}{C_V} = \frac{\frac{1}{2} (\beta_L \epsilon_0 C)^{-\frac{1}{2}} (\theta - T)^{-\frac{1}{2}}}{\left[C_{V0} + \frac{\frac{1}{2}(\theta - T)}{\beta_L (\epsilon_0 C)^2} \right]};$$

$$\frac{\gamma}{C_V \epsilon_0 \epsilon} = \frac{\beta_L^{-\frac{1}{2}} (\epsilon_0 C)^{-\frac{3}{2}} (\theta - T)^{-\frac{1}{2}}}{\left[C_{V0} + \frac{\frac{1}{2}(\theta - T)}{\beta_L (\epsilon_0 C)^2} \right]}.$$

Видно, що для максимізації ефективності перетворення теплового сигналу в електричний сигнал піроелектричний приймач повинен мати не тільки високий піроелектричний коефіцієнт, але також низьку теплоємність і низьку діелектричну проникність (що визначає ємність піроелектричної комірки та піроелектричної сигналу, що генерується на ньому). Деякі покращення характеристик піроелектричного елемента можна отримати, використовуючи композитну піроелектричну кераміку та полімери. Крім того, слід зазначити, що крім

первинного піроелектричного ефекту ($\gamma^{(1)}$), у механічно вільному кристалі присутній і вторинний піроелектричний ефект ($\gamma^{(2)}$) завдяки п'єзоелектричному внеску в піроелектричний коефіцієнт. Внесок у піроелектрику від вторинного ефекту зазвичай менший, ніж внесок від первинного.

1.3. Електрокалорійний ефект

Згідно з принципом Кюрі, будь-який лінійний фізичний ефект у кристалах повинен мати протилежний ефект. Таким ефектом, оберненим до піроелектричного, є електрокалорійний. Для повноти розгляду явищ, що можуть відбуватися в піроелектричних матеріалах, далі надається короткий опис цього ефекту.

Фізичний механізм електрокалорійного ефекту такий: постійне електричне поле, прикладене ззовні до полярного кристала, порушує його стан рівноваги за певних умов, яке встановлюється термодинамічно при заданій температурі та тиску і відповідає мінімуму енергії. У цьому випадку змінюється взаємне впорядкування чутливих до полярності міжатомних зв'язків, що існують в рівноважній структурі піроелектрика. Якщо прикладене поле спрямоване відповідно до внутрішньої орієнтації полярних зв'язків, то це збільшує загальну енергію кристала, який нагрівається. Якщо це поле спрямоване протилежно, то енергія кристала зменшується, що виражається в його охолодженні.

Розуміння фізичного механізму та врахування впливу цього ефекту є важливим для опису та прогнозування деяких властивостей полярних кристалів, особливо у випадку їх фазових переходів. Кероване напругою електрокалорійне охолодження (або нагрівання) залежить від полярності прикладеного електричного поля та полярності кристала. Більш того, змінна напруга може генерувати в кристалі температурну хвилю. Електрокалорійний ефект можна використовувати для регулювання температури за допомогою електричної напруги, в основному для досягнення охолодження.

Електрокалорійний ефект полягає у зміні температури ΔT піроелектричного кристала при дії на нього електричного поля ΔE . Відповідно до цього рівняння для електрокалорійного ефекту є

$$\Delta T = \xi \cdot \Delta E, \text{ або в диференціальній формі } \xi = \frac{dT}{dE},$$

де ξ - коефіцієнт електрокалорійного ефекту. Електрокалорійними (як і піроелектричними) властивостями володіють лише кристали 10 полярних класів: 1, 2, 3, 4, 6, m, 2m, 3m, 4m, 6m.

Можна знайти взаємозв'язок між електрокалорійним коефіцієнтом (ξ) та піроелектричним коефіцієнтом (γ). Можливість індукувати електричну поляризацію P в полярно-чутливому кристалі відображає зміну вмісту тепла в кристалі, що описується ентропією S . Більше того, внутрішня енергія U кристалу залишається незмінною, що дає можливість записати наступні співвідношення :

$$dU = 0 = EdP + TdS,$$

з чого випливає

$$T = -E \left(\frac{dP}{dS} \right), \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{dP}{dS} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right).$$

Беручи до уваги той факт, що $\partial T / \partial E = \xi$ і $\partial P / \partial T = \gamma$, його можна отримати з термодинамічних співвідношень: $dS = dQ/T$, де dQ - приріст тепла, що дорівнює $\rho \cdot C \cdot J \cdot dT$ (ρ - щільність кристала, C - теплоємність кристала, а J - механічний еквівалент тепла). Далі можна отримати

$$\xi = -\gamma \cdot \frac{T}{\rho \cdot C \cdot J}.$$

Зрозуміло, що електрокалорійний та піроелектричний коефіцієнти пропорційні один одному, але мають протилежні знаки. Тому кристали з великим піроелектричним ефектом також виявляють підвищений електрокалорійний ефект.

Кристал є єдиною системою: якщо він нагрівається (або охолоджується), тоді зміна його внутрішньої полярності відбувається за рахунок електрокалорійного ефекту, що призводить до охолодження (або нагрівання) кристала, в результаті чого він буде прагнути підтримувати температуру (принцип Ле Шательє). Отже, коли електричне поле подається на кристал, електрокалорійний ефект може призвести як до нагрівання, так і до охолодження піроелектрика, залежно від того,

як впорядковані полярні зв'язки кристала спрямовані щодо прикладеного поля. Якщо це поле збігається з орієнтацією полярних чутливих зв'язків, температура кристала зростатиме, але якщо електричне поле спрямоване протилежно їх напрямку, кристал охолоджується. Природно, що лише електрокалорійне охолодження може представляти інтерес для технічного застосування; тому цю можливість потрібно оцінити.

У лінійних («стійких») піроелектриках, відповідно до незначності піроелектричного ефекту, електрокалорійний ефект також малий: розрахунки показують, що піроелектрик навіть у дуже сильному електричному полі (вже близькому до поля електричного пробою) може змінюватися його температура - лише десяті частки градуса Кельвіна, що, очевидно, не має жодного технічного інтересу. Однак у нелінійних сегнетоелектриках (та антифероелектриках), в яких максимальне значення діелектричної проникності сягає багатьох тисяч, електрокалорійний ефект є досить великим для серйозного обговорення можливого його використання в технічних охолоджувальних пристроях[15]. Тому необхідно детальніше зупинитися на електрокалорійному ефекті в сегнетоелектричних матеріалах.

Як відомо, в районі фазових переходів у сегнетоелектриках прихована теплота переходу виділяється або поглинається: можна вважати, що це тепло потрібно для компенсації електрокалорійного ефекту. З цієї точки зору фазовий перехід виглядає так: кристал, нагрітий ззовні, втрачає впорядкованість полярних зв'язків і, отже, він охолоджується за рахунок електрокалорійного ефекту, в результаті чого тепло витрачається без нагрівання кристала. Коли кристал охолоджується через фазовий перехід, відбувається зворотне. Оскільки температуру фазового переходу можна змінювати за допомогою застосування електричного поля, процес виділення тепла та поглинання тепла можна контролювати електрично.

Як зазначалося, в нелінійних («гнучких») піроелектриках-сегнетоелектриках максимум електрокалорійного ефекту спостерігається в районі фазового переходу: це обумовлено появою (або зникненням) впорядкованості зв'язних до

полярних зв'язків. Без застосування зовнішнього електричного поля під час зовнішнього охолодження від параелектричної фази до сегнетоелектричної фази кристал нагрівається приблизно на частини градуса, але він також охолоджується на стільки ж під час фазового переходу з упорядкованої (сегнетоелектричної) фази в неупорядковану параелектричну фазу. При цьому зміна температури дозволяє безпосередньо оцінити (використовуючи знання питомої теплоти кристала) приховану теплоту фазового перетворення.

Коли на кристал поблизу сегнетоелектричного фазового переходу застосовується електричне поле, такий ефект нагрівання-охолодження стає значним: використовуючи наявні поля, завдяки електрокалорійному ефекту в сегнетоелектриках можна змінювати температуру на 1–2°C. Така зміна зазвичай називається зсувом точки Кюрі в прикладеному електричному полі, коли температура фазового переходу зміщується до більш високих температур. Розглядаючи програми, що використовують циклічні дії в охолоджувальному пристрої, цей зсув температури, очевидно, представляє технічний інтерес.

Низькі температури необхідні як для низькотемпературної електроніки, так і для побутової техніки. Важливо досягти твердотільних охолоджувачів, які запобігають використанню як екологічно шкідливого фреону, так і машинного обладнання звичайних холодильних установок (з компресорами). Інтерес до електрокалорійного охолодження, тобто змін температури діелектрика в адіабатичних умовах у разі застосування або вимкнення електричного поля, відзначається вже давно, але переважно в області порівняно низьких температур.

Зміна температури dT за один цикл прикладання електричного поля може бути описана наступним чином:

$$dT = -\left(\frac{T}{C}\right)\left(\frac{dP}{dT}\right)dE,$$

де P - індукована поляризація, а C - теплоємність використовуваного діелектрика. Ранні експерименти показали, що при застосуванні електричного поля до 25 кВ/см у більшості піроелектриків та сегнетоелектриків електрокалорійне зниження температури не перевищує 0,5 К, і це лише у вузькому діапазоні

температур поблизу точки Кюрі. Однак розрахунки показують, що значення dT менше 1 K недостатньо для комерційного використання піроелектричних матеріалів у діапазоні температур 290-310 K.

Огляд літератури[15] містить вказівки щодо отримання низьких температур в оперативно важливому діапазоні температур від рідкого азоту до температур фреонів із використанням сегнетоелектричних матеріалів. Досить великі значення електрокалорійного ефекту ($2,6^{\circ}\text{C}$) поблизу фазового переходу були отримані в антифероелектричній кераміці системи $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$, а також у кераміці $\text{Pb}(\text{Sc},\text{Nb})\text{O}_3$. Наприклад, нещодавно був отриманий великий електрокалоричний ефект із температурою циклу близько 4°C . Цей індукований полем фазовий перехід від антифероелектричної до сегнетоелектричної фази із збільшеним електрокалорійним ефектом був отриманий для $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$. Технічний інтерес до таких ефектів обумовлений тим, що твердотільні холодильні системи на основі еластокалорійних, магнітокалорійних та електрокалорійних матеріалів пропонують потенційні переваги перед традиційними парокомпресійними технологіями охолодження. Більше того, електрокалорійний ефект (електричне поле, що викликає адіабатичну зміну температури в діелектричному матеріалі), має деякі переваги, такі як висока ефективність охолодження та легка мініатюризація, необхідні для переносних охолоджувальних пристроїв.

Розглянемо фізичну основу цього ефекту. Поблизу фазового переходу всі термодинамічні функції кристала змінюються, але для сегнетоелектриків та антифероелектриків по-різному. Переконливим прикладом є зміна обсягу: на рис. 1.10А показано температурну залежність об'єму елементарної комірки для двох сегнетоелектриків та двох антифероелектриків. Видно, що об'єм сегнетоелектричної полярної фази збільшується порівняно з неполярною фазою, тоді як об'єм антиполярної фази зменшується. Очевидно, що найбільших змін термодинамічних функцій можна очікувати під час переходу з антиполярної фази в полярну фазу і навпаки, що може бути здійснено під час фазових переходів антифероелектрик \leftrightarrow сегнетоелектрик, викликаних застосуванням електричного поля. 1.10В демонструє відповідні електричні характеристики у вигляді подвійної

петлі діелектричного гістерезису: в інтервалі поля AE до $+E$ матеріал є антифероелектричним, але він перетворюється в сегнетоелектричну полярну фазу як при позитивній, так і при негативній напрузі. Термодинамічно це відповідає великому електрокалорійному ефекту, який можна розглядати як альтернативу іншим методам охолодження (наприклад, великому магнітокалорійному ефекту).

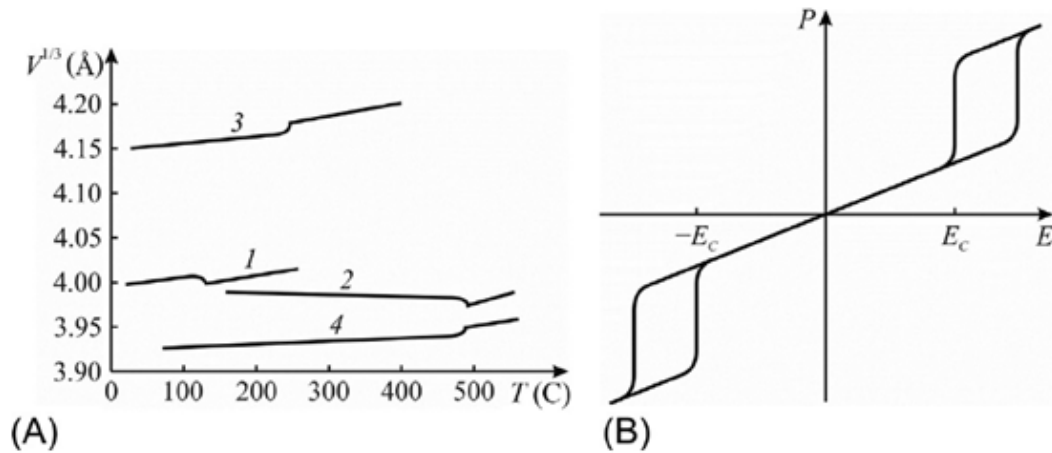


Рисунок 1.10—Пояснення польового електрокалорійного ефекту: (А)

Температурна залежність кубічного кореня від об'єму елементарної комірки в сегнетоелектриках BaTiO_3 (1) та PbTiO_3 (2), а також в антифероелектриках PbZrO_3 (3) та NaNbO_3 (4); (В) подвійна гістерезисна петля антифероелектрика.

2. СТВОРЕННЯ КЛЮЧОВИХ ПІРОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1 Технологія вирощування монокристалів

Зростання об'ємних монокристалів, хоч і порівняно простою операцією, вимагає пильної уваги до деталей. Знання фазової діаграми як для складових кристалів, так і для будь-якого залученого розчинника є важливим. Механічне та електричне обладнання, яке бере участь, повинно мати можливість забезпечувати однакові умови протягом тривалого періоду росту, необхідного для вирощування монокристала будь-якого розміру. Крім того, апарати повинні пом'якшувати надмірні вібрації та теплові порушення.

2.1.1 Вирощування кристалів з розчину

Гомогенні кристали можна вирощувати повільним охолодженням насичених розчинів вибраних матеріалів або, іноді, повільним випаровуванням розчину при постійній температурі. Виростання кристалів з розчину при низьких температурах займає важливе місце в області технік росту кристалів, особливо тому, що матеріали не стабільні при підвищених температурах.

Ряд концепцій систем вирощування кристалів з розчину було знайдено в літературі. Одним з найкращих методів росту як неорганічних, так і органічних кристалів з розчину є повільне зниження температури розчину, за умови, що матеріал має позитивний температурний коефіцієнт розчинності. У цьому способі насичений розчин матеріалу готують у відповідному розчиннику при обраній температурі і витримують при цій температурі протягом 24 годин. Потім стрижень, що утримує кристал-насіння, вставляється в камеру росту, після чого обертається. Процес вирощування супроводжується поступовим зниженням температури, зазвичай $0.05\text{--}2.0^{\circ}\text{C}$ в день.

Для даного методу необхідно мати належний розчинник піроелектричного матеріалу з позитивним температурним коефіцієнтом розчинності.

Великі піроелектричні кристали, виготовлені з таких матеріалів, як тригліцин сульфат (TGS) та дигідрофосфат калію (KDP), були успішно вирощені даним методом. Монокристали TGS зазвичай вирощують із водного розчину або

методом зниження температури, або методом випаровування розчинника (рис.2.1).

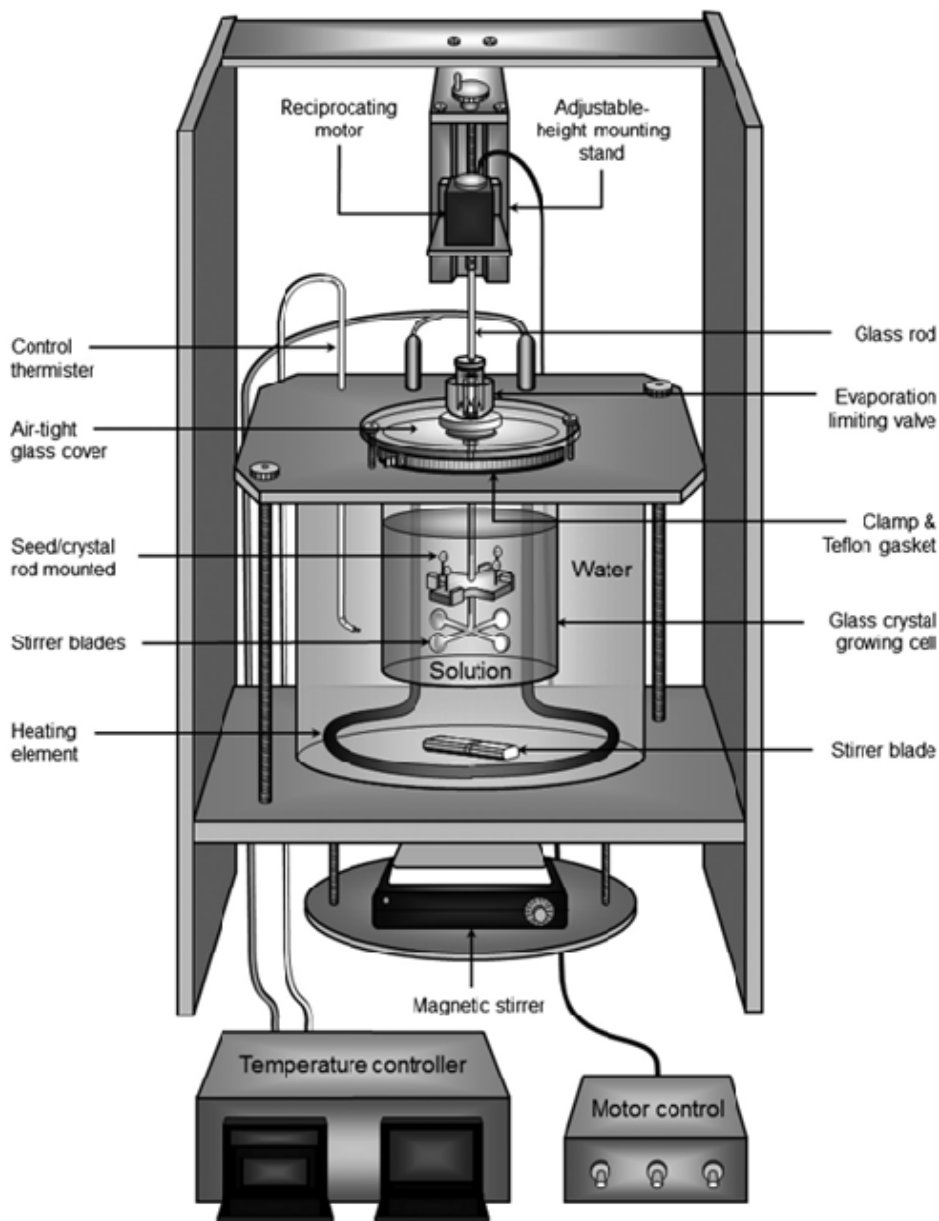


Рисунок 2.1–Кристалізатор для вирощування з розчину, розроблений і виготовлений в ААМУ

2.1.2. Вирощування кристалів з розплаву

Техніка вирощування кристалів за методом Чохральського проілюстрована на рис.2.2 з позначенням різних компонентів. Для того, щоб відповідати вимогам для росту кристалів за допомогою техніки Чохральського, матеріал повинен мати відносно низький тиск пари. Тигельний матеріал не повинен реагувати з

матеріалом, що вирощує кристали, вище температури плавлення. Система Чохральського базується на наступній процедурі: (1) матеріал плавиться в тиглі і витримується протягом декількох годин при температурі вище температури плавлення, (2) температура потім знижується до значення трохи вище температури замерзання, що визначається охолодженням розплаву до тих пір, поки кристали не почнуть з'являтися на поверхні, (3) температура трохи знижується, а кристалл-насіння (вирізане у відповідній орієнтації) вставляється в розплав і витримується в такому положенні протягом півгодини, (4) ініціюється механізм витягування насіння, (5) якщо температури були обрані правильно (на основі використовуваного матеріалу), насіння має сформувати центр кристалізації. Якщо кристал дуже швидко росте і стає видимим неозброєним оком, необхідно збільшити температуру розплаву приблизно на градус. Це потрібно робити обережно, тому що якщо розплав перегріється, кристал розчиниться і відокремитися від розплаву. Діаметр витягнутого кристала контролюється за допомогою регулювання як температури розплаву, так і швидкості витягування. Для надійного вирощування монокристалів бажаних розмірів необхідна відповідна теплова інженерія як осьового, так і радіального градієнтів температури. Піроелектричні монокристали танталату літію, ніобату літію, ніобата танталату калію та інші успішно вирощуються за методом Чохральського.

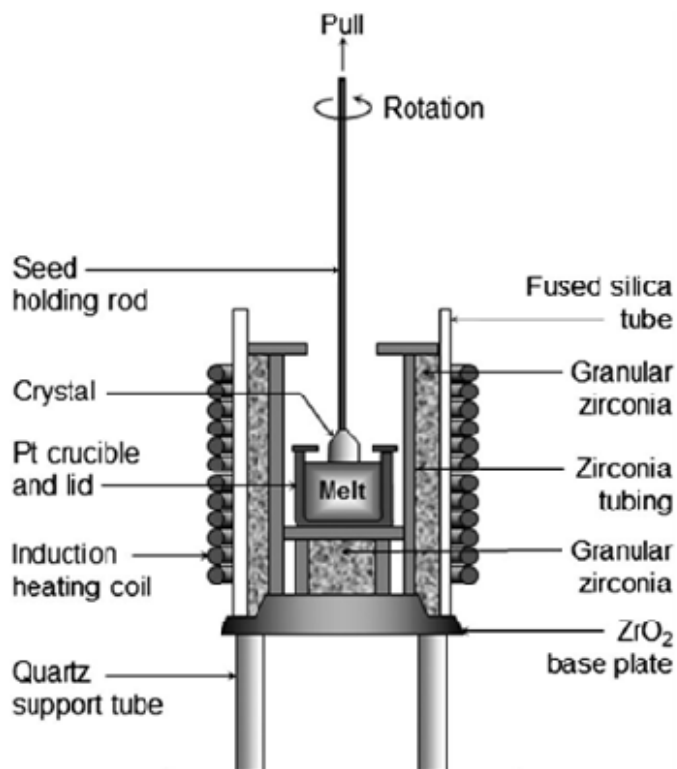


Рисунок 2.2– Схематична діаграма вирощування кристала за методом Чохральського

2.2.Виготовлення кераміки

Керамічні оксидні композиції, як правило, можна отримати шляхом ретельного змішування компонентів у вигляді оксидів або сполук (таких як карбонати та нітрати), які легко розкладаються на оксиди та кальцини при правильній (специфічній для матеріалу) температурі, забезпечуючи значну взаємодію катіонів. Потім кальцин подрібнюють, стискають до потрібної форми і спікають при температурі на кілька сотень градусів вище температури прожарювання. Наприклад, для прожарювання титанату цирконату свинцю [PZT: $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$] матеріали PbO , TiO_2 та ZrO_2 змішують у молярному співвідношенні 2:1:1, пресують у грудочки, а потім прожарюють у при 800 °C. Температура прожарювання має велике значення, оскільки вона впливає на щільність і, отже, на електромеханічні властивості кінцевого продукту. Однак прожарювання PZT при $T > 800$ °C може призвести до втрати свинцю (Pb), що призведе до шкідливого впливу на електричні властивості. Отже, прожарювання за відповідної

температури є необхідним для отримання найкращих електричних та механічних властивостей. Після прожарювання грудочки подрібнюють фрезеруванням. Сирець повинен мати мінімальну щільність, специфічну для матеріалу, перш ніж його можна спікати. Бажану форму та мінімальну щільність можна досягти за допомогою різних методів, включаючи ущільнення порошку, лиття під тиском та екструзію.

Вибір методу залежить від кількох факторів, включаючи тип використовуваного порошку, розподіл часток за розміром, стан агломерації, бажану форму та товщину екструзії деталей. Після сформування, сирець поступово нагрівається до температури 500-600°C для видалення сторонніх речовин. Далі йде спікання.

Температура і час спікання повинні бути оптимальними, щоб забезпечити належне ущільнення без аномального росту зерна. При спіканні оксидної кераміки необхідно проводити окиснення в атмосфері атмосферного повітря. В кераміці, що містить свинець (наприклад, PZT, PT, PLZT та ін.), Втрати свинцю відбуваються при температурах вище 800 °C. Для того, щоб зменшити втрати свинцю під час спікання, зразки повинні зберігатися в герметичному тиглі, що містить насичені пари. [7]

2.3. Виготовлення тонкоплівкових діелектриків

2.3.1 Техніка розпилення

Зручність та висока температура плавлення матеріалів PZT, що використовуються в методах розпилення [постійний, радіочастотний магнетрон, магнетрон електронного циклотронного резонансу (ЕЦР) та іонний пучок], роблять його найбільш широко використовуваною технікою виготовлення сегнетоелектричних тонких плівок. Під час процесу розпилення, матеріал встановлюється як мішень для розпилення, яка служить катодом в електричному ланцюзі. Підкладки розміщуються на заземленому аноді і розташовуються на заданій відстані від цілі. Мішень може складатися з ряду окремих елементів, вирівняних на обертовій сцені, або керамічної мішені, що містить необхідні композиції (рис.2.3).

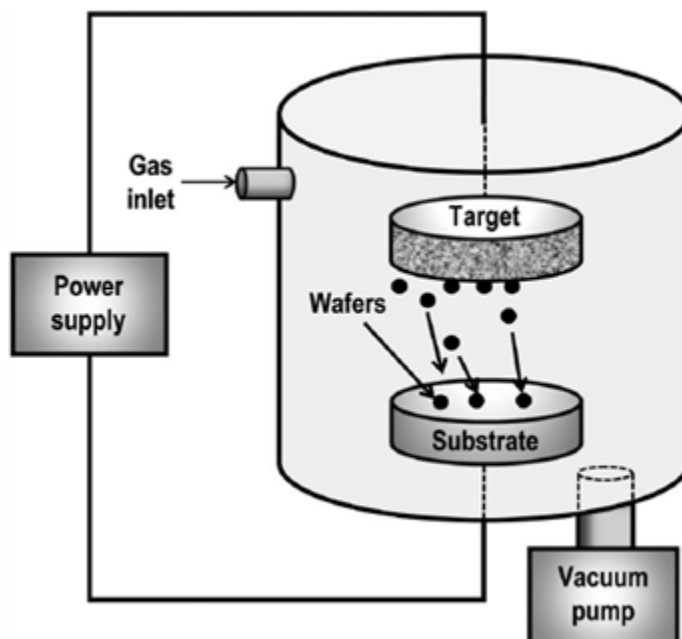


Рисунок 2.3– Принципова схема простої системи напылення.

У процесі розпилення іони композиції відокремлюються від поверхні мішені і осідають на підкладках. При підготовці плівки PZT використовуються як холодна, так і гаряча стадії. Основною проблемою, пов'язаною з процесом розпилення, є стехіометричний контроль, оскільки швидкість розпилення кожного елемента різна. Основна концепція принципу напылення проілюстрована на рис.13.

2.3.2 Техніка лазерної абляції

Імпульсне лазерне абляційне осадження (PLAD) є перспективним методом отримання сегнетоелектричних плівок через його високу швидкість осадження та стехіометричний контроль. Ця техніка може бути використана для отримання стехіометричних плівок навіть із цільового матеріалу, що складається з п'яти елементів. Дослідження тонких плівок PZT (титанат цирконату свинцю) показали, що рівномірність композиції та плинності та відстань мішень-підкладка є двома основними факторами, що впливають на якість тонкоплівкових фільмів PZT. Чим вище флюєнс, тим вища швидкість осадження, але більші частинки, що виділяються з мішені, погіршують якість плівок. Основна установка системи, яка

використовується для виготовлення тонких плівок методом PLAD, проілюстрована на рис.2.4.

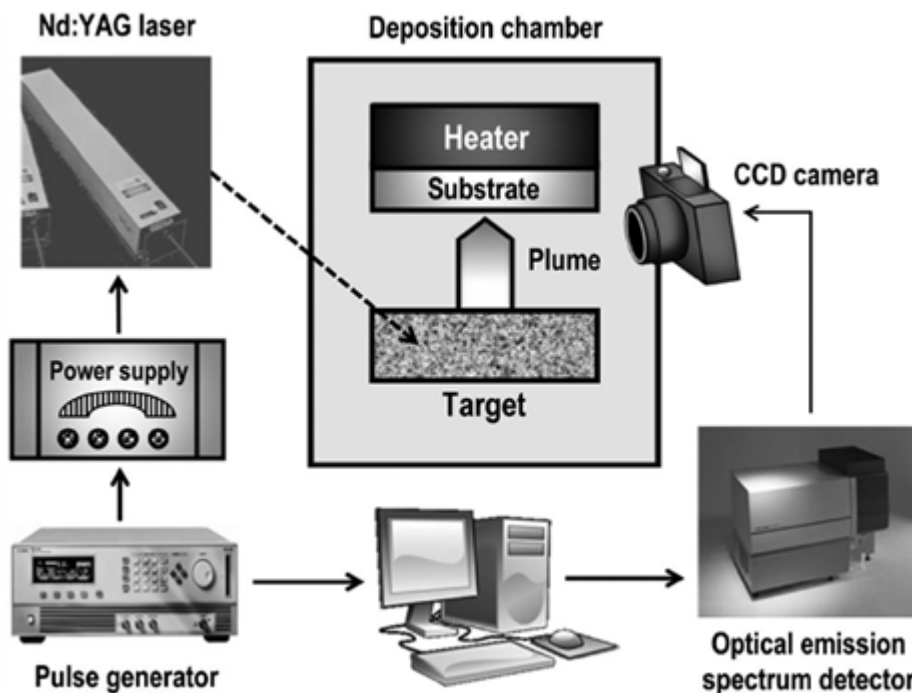


Рисунок 2.4– Експериментальна установка для техніки імпульсного лазерного нанесення абляції (PLAD).

2.3.3. Техніка хіміко-парового осадження

Хімічне осадження (CVD) передбачає транспортування летких сполук до реакційної камери газом-носієм, де вони піддаються дії субстратів. Хімічні реакції відбуваються на поверхні підкладки або поблизу неї, в результаті чого тверда фаза конденсується на підкладках. Процес можна значно покращити, використовуючи такі джерела енергії, як лазерний промінь, електронний промінь або іонний промінь. Утворена сфокусованим джерелом енергії, плазма прискорює розкладання газів і покращує якість плівок. Цей метод, який називається CVD із посиленням плазми (PECVD), забезпечує якісні плівки PZT при низьких температурах обробки. Схема апарату CVD наведена на рис.2.5.

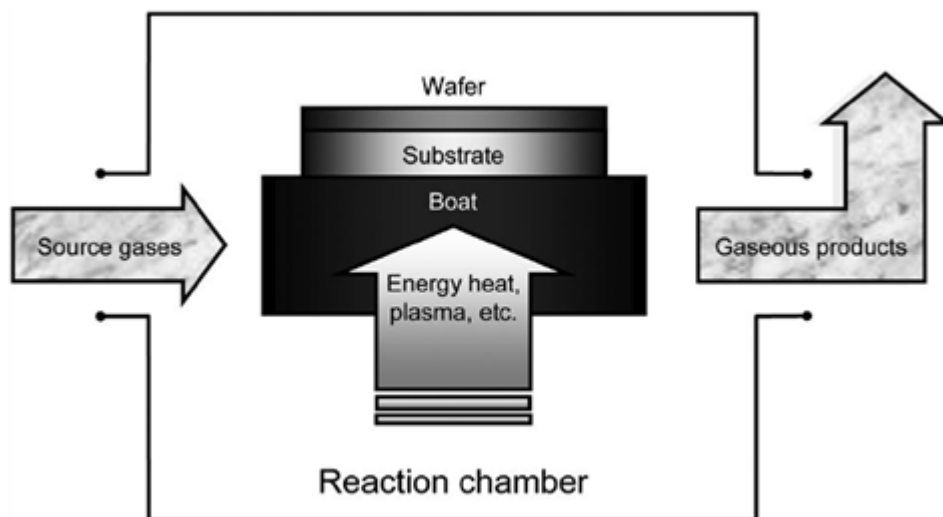
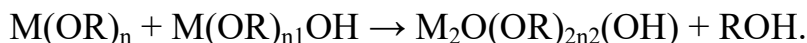


Рисунок 2.5– Хімічне випаровування

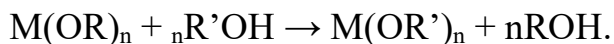
Технологія золь-гель є одним з найпопулярніших методів нанесення тонкоплівкових PZT завдяки його перевагам, серед яких висока хімічна чистота, стехіометричний контроль, низькотемпературна обробка, прості методи та контроль мікроструктури за допомогою хімічних реакцій. Основні етапи обробки золь-гелем включають синтез розчину гелю-попередника або золь-гелю та його нанесення на підкладку за допомогою техніки спінового або зануреного покриття. Отриманий шар гелю піролізують, утворюючи оксидно-керамічну плівку. У 1984 р. Фукусіма та його колеги першими повідомили про використання золь-гелевих методів для приготування плівок PZT¹⁹. Вони використовували бутанол як розчинник для етилгексанату свинцю, тетрабутоксиду титану та ацеталацетоната цирконію. З тих пір було докладено величезних зусиль для використання техніки золь-гель для підготовки плівок PZT. На даний момент золь-гелеві процеси можна класифікувати на дві категорії, виходячи з наступних характеристик: (1) використання 2-метоксиетанолу як реагенту та розчинника, та (2) гібридні процеси з використанням хелатних лігандів, таких як оцтова кислота або етаноламін до знижують реакційну здатність алкоксиду.

При обробці 2-метоксиетнолом зв'язки метал – кисень – метал утворюються наступним чином:





Ключовим етапом переробки 2-метоксиетанолю є заміна метоксиетокси на вихідні реагенти пропоксиду Ti та Zr. Ця заміна утворює менш чутливий розчин попередника. Заміна виконується наступним чином:



Гібридний процес також використовує алкоксидні сполуки як вихідні реагенти, але змінює реакцію з іншими реагентами, такими як оцтова кислота та ацетилацетоновий діетаноламін. Ключовою реакцією є хелатування оцтової кислоти, як показано нижче:



Оцтова кислота зменшує сприйнятливості вихідного реагенту до гідролізу та конденсації. Типовий процес золь-гель дає одношарову плівку PZT товщиною близько 0,1 мм. Для отримання більш товстих плівок (0,5 мм), як правило, використовується багатошарове покриття. Ту і Мілн модифікували техніку / процес золь-гель, використовуючи золь-гель-процес на основі діолу для осадження плівки PZT, отримуючи 0,5 мм і товщі плівки в одинарних покриттях. Отримані товсті плівки створюють велику перевагу в плівці використання в таких додатках, як мікроактуатори, піроелектричні датчики та багатошарові конденсатори.

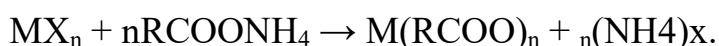
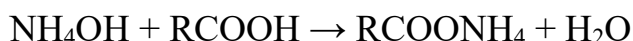
2.3.4. Техніка металорганічного осадження

Метод MOD для виготовлення тонких плівок був визнаний більше ста років тому. Процес починається з розчинення сполук попередників у відповідному розчиннику для отримання справжнього розчину. Потім розчин попередника наносять на основу за допомогою розпилення. Вологі плівки нагрівають, щоб видалити залишок розчинника, який не випарувався на етапі осадження, а потім органічні плівки піролізують в неорганічні плівки. Якщо потрібна більш товста плівка, процеси покриття та піролізу зазвичай повторюються кілька разів до досягнення необхідної товщини. Нарешті, плівки відпалюють до бажаної кристалічної фази, розміру зерен, орієнтації та вмісту кисню в плівках.

Перевагами MOD є: (1) бажані катіони змішуються на молекулярному рівні; (2) для цього потрібна низька температура обробки; (3) розчин попередника дуже стабільний на повітрі; (4) майже у всіх випадках процес осадження може проводитися в повітрі; та (5) процес легко застосовується до підкладок будь-якого розміру та форми. Останнім часом метод MOD став перспективним.

Оскільки більшість металоорганічних сполук, придатних для виготовлення оксидної плівки, не є комерційно доступними, успіх виготовлення оксидної плівки в рамках процесів MOD сильно залежить від наявності або синтезу металоорганічних сполук. До цього часу було розроблено ряд методів синтезу різних попередників металів для отримання оксидних плівок за допомогою процесу MOD, включаючи: (1) подвійне розкладання з аміачного мила, (2) нейтралізацію, (3) реакцію метатези з ацетату металу та (4) реакція метатези з алкоксиду металу.

Карбоксилати металів є найбільш часто використовуваними вихідними матеріалами в процесі MOD для оксидних плівок. Як і при реакціях подвійного розкладання, солі карбоксилатів металів синтезуються в результаті реакції між сіллю металу (зазвичай гідратованими нітратами або хлоридами) та приготуванням аміачного мила карбонової кислоти. Процес:



Коли отриманий карбоксилат металу стає твердими частинками, порошок фільтрують і промивають, щоб відокремити карбоксилат металу від розчину. Якщо в результаті виходить рідина, карбоксилат металу може бути витягнутий з водного розчину за допомогою неполярного розчинника, такого як ксилол або бензол.

У MOD рідкий розчин органічних сполук готують шляхом розчинення попередників металів у відповідному розчиннику. Розчинник повинен відповідати таким вимогам: (1) висока платоспроможність попередників, (2) відсутність взаємодії з попередниками, (3) регульована в'язкість, (4) адекватний тиск пари, (5) доступний, (6) нетоксичний та некорозійний .

Ксилол та пропіонова кислота є загальними розчинниками для процесу MOD. У випадках, коли один розчинник не відповідає всім вимогам, застосовуються змішані розчинники. Поєднання двох або трьох розчинників може значно покращити загальну платоспроможність змішаного розчинника. Під час процесу приготування розчину попередника порядок додавання розчинників-попередників до суміші є дуже важливим через міцельну природу мильних розчинів. У термодинамічно стабільному стані міцели - це сукупність трьох або більше молекул мила, що існують у рідині. Агрегація полярних молекул карбоксилату може утворювати компакту замкнуту конфігурацію, а не конфігурацію лінійного ланцюга, утворюючи таким чином неполярну структуру. Це призводить до низької в'язкості карбоксилатних мил у розчинниках з низькою полярністю. [5]

Перевагою мильного розчину в органічних розчинниках є його здатність розчиняти певні сполуки, укладаючи молекули в серцевину міцел.

Процес піролізу є найважливішим етапом у процесі металорганічного осадження, оскільки він створює мікроструктуру плівки. Зміна обсягу плівки на цій стадії, як правило, дуже велика, із співвідношенням 6/30 для нанесеної товщини до товщини обпаленого. Неадекватна швидкість нагрівання протягом цієї фази може призвести до різних дефектів, таких як тріщини та порожнечі в обпаленій плівці. На жаль, не існує стандарту для вибору оптимізованої швидкості нагрівання. Спіннінг - це найбільш часто застосовувана техніка нанесення однорідного покриття на підкладку в процесі МОД. Після нанесення покриття органічні плівки, як правило, термічно обробляють на повітрі або кисні при 300–500 °C, щоб видалити залишок розчинника, який не випарувався на етапі осадження, і перетворити органічну плівку в неорганічну плівку.

Термічний розпад карбоксилатів вважається вільнорадикальним механізмом. Відповідно до цього механізму, реакції розкладання проходять такі три етапи: (1) утворення вільних радикалів шляхом термічного поділу, (2) фрагментація та / або перегрупування органічного ліганду та (3) окислення фрагментів ділення органічних лігандів шляхом окислювальної ланцюгової реакції.

У суміші металоорганічних сполук вільні радикали, що утворюються при розкладанні найменш стабільної металорганічної сполуки, викликають розпад інших попередників, якщо їх температури розкладання не надто різні. Цей ефект знижує загальну температуру розкладання порівняно з температурою окремих компонентів системи.

2.4. Виготовлення товстих плівок

У цьому методі речовину для трафаретного друку та органічні інгредієнти, що містять розчинник, диспергуючий засіб та пластифікатор, спочатку вкладають у сполучну речовину, а потім змішують. Активний піроелектричний порошок згодом додають і змішують. Для трафаретного друку бажану маску (екран) накладають на все, крім друкуючої підкладки. Ракель, утримуваний під кутом 45 градусів, розміщується на екрані позаду фарби і плавно переміщується в ортогональному напрямку по всій підкладці з мінімальною силою вниз. Потім екран акуратно піднімають подалі від основи. Далі зразок виймають із пристосування і дають йому відпочити протягом 10 хв, після чого його сушать на гарячій плиті при 100 ° С протягом 15 хв. Процес повторюють для додавання додаткових шарів на підкладку. Після остаточного покриття плівка спікається при відповідній температурі та протягом належної кількості часу. Детальний опис лабораторного трафаретного друку та процес виготовлення плівок на різних підкладках описаний А. К. Батрою та ін.[4]. Окрім вищезазначених методів, сегнетоелектричні плівки також виготовляються з використанням різних інших методів (наприклад, розпилювальне покриття, швидке гартування, струменевий друк, нанесення аерозолю та нанесення газу).

3. ПРИНЦИП ДІЇ ТА СТРУКТУРА ПІРОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

Піроелектричні матеріали здатні перетворювати більшу частину енергії спектра електромагнітного випромінювання (ультрафіолетове, ІЧ, мікрохвильове, рентгенівське та видиме) в електричну енергію; тобто вони перетворюють фотони у фонони, а потім в електрони. Оскільки з цього випливає, що ці матеріали можна використовувати для перетворення теплової енергії в електричну, нещодавно вони досліджувались для отримання енергії за допомогою піроелектричних лінійних та нелінійних властивостей. Однією з ключових переваг піроелектриків перед термоелектриками є стабільність багатьох піроелектричних матеріалів при температурі до 1200 °C і більше, що дозволяє збирати енергію з високотемпературних джерел, збільшуючи тим самим термодинамічну ефективність.

3.1. Умови для ефективного перетворення енергії

Загалом, наступні властивості важливі при оцінці характеристик піроелектричних матеріалів залежно від їх застосування:

1. Великий піроелектричний коефіцієнт r бажаний, щоб генерований струм був вищим.
2. Чим більше електричне зміщення насичення D_{sat} / P_s піроелектричного матеріалу, тим більша кількість заряду може зберігатися на поверхні матеріалу і, отже, тим більший струм, який може генеруватися з піроелектричного матеріалу.
3. Потрібна велика напруга пробою E_b , щоб можна було застосовувати більше електричне поле до руйнування матеріалу.
4. Перетворювачі енергії використовують перевагу різниці фаз переходу DTC. У таких додатках бажаний невеликий ΔT_C .
5. Короткий період розряду t_d бажаний у випадках, коли час, необхідний для розряду поверхневих зарядів, є критичним і бажано коротким.
6. Діелектричний матеріал повинен ідеально ізолювати і не проводити струм, однак, оскільки його великий опір нескінченний, виникає невеликий струм витоку. Для

досягнення найкращих піроелектричних показників такий струм витоку повинен бути якомога нижче.

3.2. Термодинамічні цикли для перетворення піроелектричної енергії

Далі розглядаються методи отримання енергії від перепадів температур із використанням властивостей фазового переходу сегнетоелектричних/піроелектричних матеріалів в якості мікроелектричного генератора на основі термодинамічних циклів. Цей процес також відомий як отримання термодіелектричної енергії. Подібний метод дозволяє отримувати апарат з кращим ККД перетворення, ніж при прямому використанні піроелектричного ефекту, але ціною значного збільшення габаритів створеного генератора. Термодинамічний генератор енергії має ряд переваг перед традиційною термоелектричною системою. Висока температура джерела не потрібна, що дозволяє використовувати як у високотемпературному, так і в низькотемпературному режимах, що виключає потребу в дорогих матеріалах. Здатність багатьох термодіелектричних матеріалів залишатися стабільними при високих температурах (до 1200 °C і більше) дозволяє збирати енергію з вищою термодинамічною енергоефективністю та щільністю потужності. Крім того, їх низька робоча температура та відсутність рухомих частин роблять їх надійними та еластичними, а отже, привабливими для переносних додатків. Однак їх головним недоліком є їх нестабільна робота, оскільки термодіелектричні системи піддаються як тепловому, так і електричному циклу, як тепловому, так і електричному циклам.

Пристрій, який працює в термодинамічному циклі, поглинаючи теплову енергію від джерела, відкидаючи частину її до раковини і представляючи різницю між поглиненою енергією та енергією, що відкидається як робота в навколишнє середовище, називається тепловим двигуном. Таким чином, для кращого розуміння основи тепла та роботи, включаючи термодинамічні цикли, також описані нижче.

Пристрій, який працює в термодинамічному циклі, поглинаючи теплову енергію від джерела, відкидаючи частину її у навколишнє середовище і

представляючи різницю між поглиненою енергією та енергією, що відкидається як робота в навколишнє середовище, називається тепловим двигуном. Теоретичні основи тепла та роботи цих двигунів, включаючи термодинамічні цикли, також описані нижче.

3.3. Перетворення енергії на основі піроелектричного ефекту

Припускаючи, що існує піроелектричний матеріал з температурним градієнтом dT , тоді зміна поляризації dP , що відбувається в матеріалах, та піроелектричний коефіцієнт λ можна визначити як

$$\lambda^{\sigma,E} = \left(\frac{dP_s}{dT} \right)_{\sigma,E} = \frac{dQ}{SdT}$$

де σ та E - постійні напруження та постійне електричне поле відповідно. Q , T і S - це індукований заряд, температура та площа поверхні електрода відповідно. P_s - електрична поляризація піроелектричного матеріалу, затиснутого між двома металевими електродами, утворюючи ємнісну структуру паралельної пластини з напрямком полірування, нормальним до пластин електродів і площею перерізу S . [3]

Коли піроелектричний матеріал нагрівається, тобто $dT / dt > 0$, тоді тепла вібрація викликає порушення в вирівнюванні диполя і, отже, P_s змінюється. Значна кількість змін P_s призводить до поділу пов'язаних носіїв заряду та накопичення зарядів на поверхні електрода. Крім того, коли піроелектричний матеріал охолоджується, тобто $dT / dt < 0$, диполі перебудовуються, що в подальшому призводить до посилення P_s . Коли піроелектрична ємнісна структура підключена до навантаження, через навантаження протікає відповідний електричний струм:

$$I = \frac{dQ}{dt} = S\lambda \frac{dT}{dt}$$

де t - час. Загальний накопичений заряд можна представити як інтеграл рівняння (2), як показано нижче.

$$Q = \int_{t_i}^{t_f} I dt = \int_{t_i}^{t_f} S \lambda \frac{dT}{dt} dt = \int_{T_i}^{T_f} S \lambda dT = S \lambda (T_f - T_i)$$

3.4. Аналіз роботи піроелектричних перетворювачів

Для генерування теплових перехідних процесів Ravindran та інші. запропонували новітній мікротермомеханічний-піроелектричний генератор енергії (mTMPG), який перетворює стаціонарний просторовий тепловий градієнт у бажаний перехідний температурний профіль через генератор. У цьому пристрої тепловий човник переміщується між гарячою і холодною сторонами термомеханічного теплового двигуна, передаючи тим самим тепло на генератор у вигляді періодичних імпульсів (рис.3.1.). Отже, генератор постійно стимулюється тепловими перехідними процесами і генерує пакети заряду за допомогою піроелектричного ефекту.

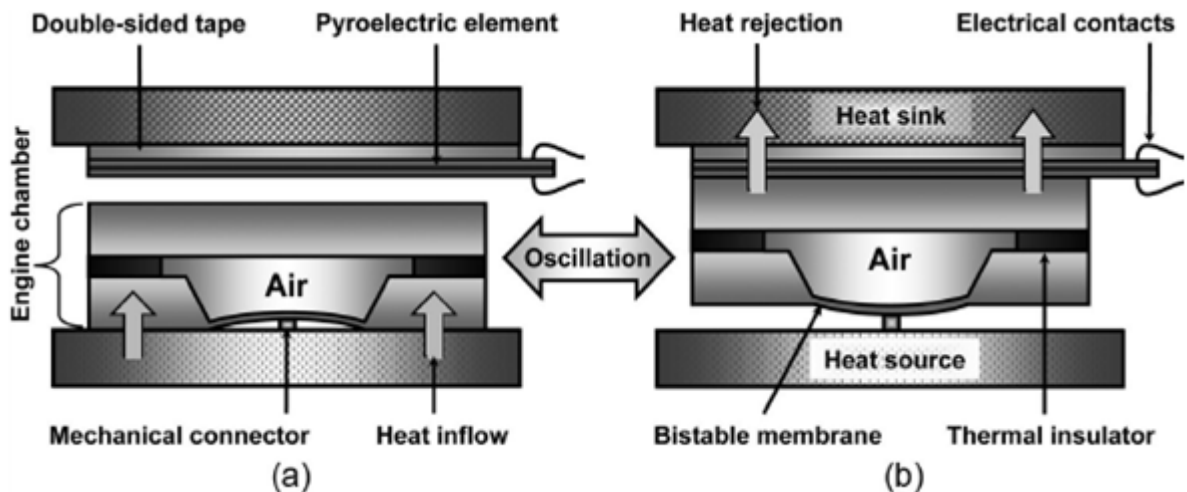


Рисунок 3.1– Спрощений термомеханіко-піроелектричний генератор енергії в (а) генератор в охолоджуючому стані і (б) генератор в нагрітому стані.

Одним з найбільш перспективних на даний час варіантів піроелектричних перетворювачів є пристрій, який використовує резонансно керовану піроелектричну ємнісну біморфно-консольну структуру. Він має потенціал ефективності перетворення енергії в кілька разів, ніж у будь-якій раніше продемонстрованій піроелектричній або термоелектричній тепловій комбайни

енергії. Вид збоку консольної конструкції біморфа, що показує консоль тонкоплівкові шари конденсатора проілюстровано на рис.3.2.

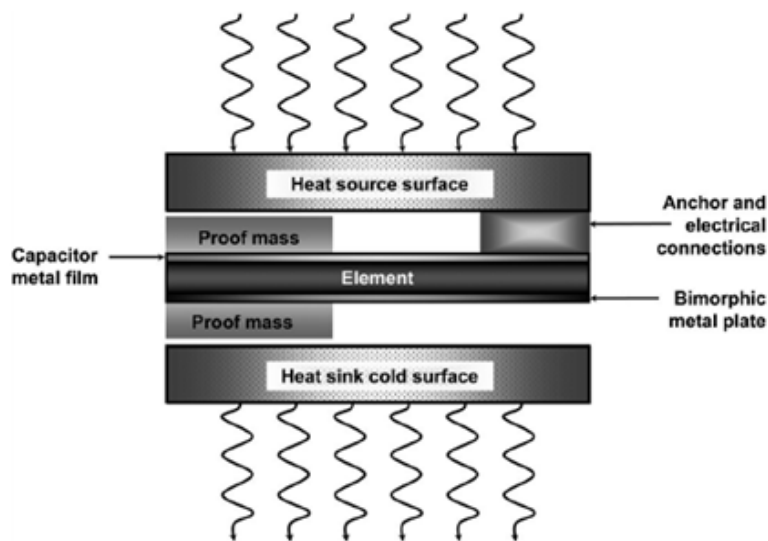


Рисунок 3.2– Концептуальний вигляд пристрою для поглинання піроелектричної теплової енергії

Батра та ін.[1,4] охарактеризували піроелектричний елемент танталату літію (LT) для електричних параметрів у залежності від температури. Вони змоделювали та розраховували здатність збирати енергію з коливаннями температури. [1,4] Результати показали, що зібрана енергія може бути сумісна з автономним модулем датчика, що працює в режимі комутованого живлення з низьким робочим циклом. Використовуючи виміряні дані, вони намагалися передбачити вироблення напруги та потужності. Вони також дослідили три важливі параметри, що впливають на виробництво електроенергії. Деталі їх повного розслідування представлені в цьому розділі. Еквівалентна принципова схема піроелектричного пристрою, використана як модель для аналітичного моделювання та прогнозування генерації напруги та потужності показано на рис. 3.3.

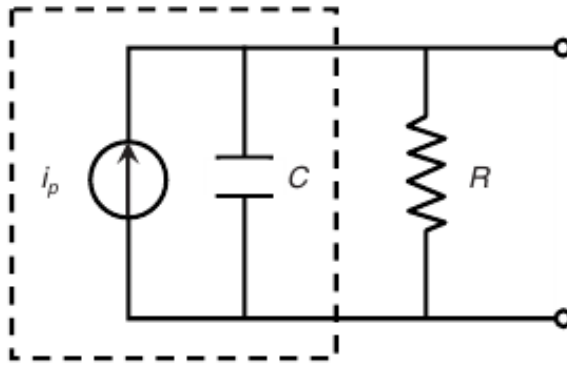


Рисунок 3.3– Піроелектрична схема, де I_p - сформований струм, C - ємність піроелектричної мікросхеми, R - зовнішній опір.

На рисунку 3.4 показана залежність вимірюваної ємності C від температури елемента. На рисунку 3.5 показана залежність піроелектричного коефіцієнта p від температури елемента. Перетворювач на основі конденсатора був виготовлений покриттям срібних електродів на зразку Z-образного.[11,12] Ці параметри зростають із підвищенням температури, як очікується для піроелектриків. Піроелектричний генератор струму змодельований як джерело струму з ємністю та резистором паралельно джерелу струму (рис. 3.3.). Струм генерується в елементі через зміну температури. Схему на рис.3.3 можна змоделювати за допомогою такого диференціального рівняння першого порядку:

$$C(T) \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R} = i_p = p(T)A \frac{dT}{dt}$$

де $C(T)$ - ємність як функція від температури, R - опір, V - напруга, i_p - піроелектричний струм, A - площа поперечного перерізу зразка, dT / dt - градієнт температури, $p(T)$ - піроелектричний коефіцієнт як функція температури. Потім це рівняння чисельно розв'язується із заданим температурним профілем за допомогою методу числового інтегрування Рунге – Кутти четвертого порядку наступним чином:

$$V_{i+1} = V_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)h$$

$$k_1 = f(t_i, V_i), k_2 = f(t_i + 0.5h, V_i + 0.5k_1h), k_3 = f(t_i + 0.5h, V_i + 0.5k_2h), \\ k_4 = f(t_i + h, V_i + k_3h),$$

де

$$f(t, V) = \frac{A}{C(T)} p(T) \frac{dT}{dt} \frac{V}{RC(T)},$$

І $h=\Delta t$ – розмір кроку. Ємність (показано на рис. 3.4) та піроелектричний коефіцієнт як функцію температури (на рис. 3.5) отримано в результаті експерименту. З метою моделювання температуру вибирають як лінійну функцію часу. Температура обчислюється в різні моменти часу, а відповідні значення p і C отримуються з рис. 3.4 та 2.28 відповідно. На рисунку 3.6 показані результати моделювання напруги та потужності, що генеруються як функція часу.

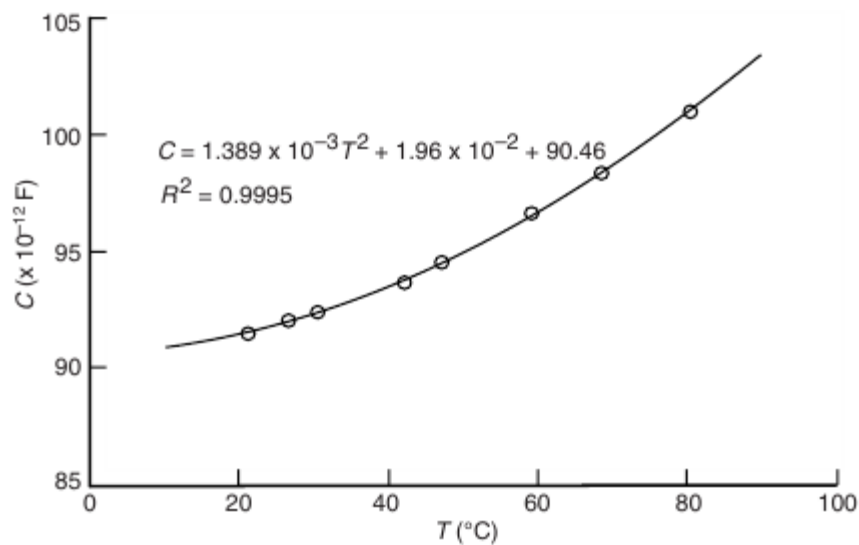


Рисунок 3.4– Залежність ємності C від температури пристрою на основі LT

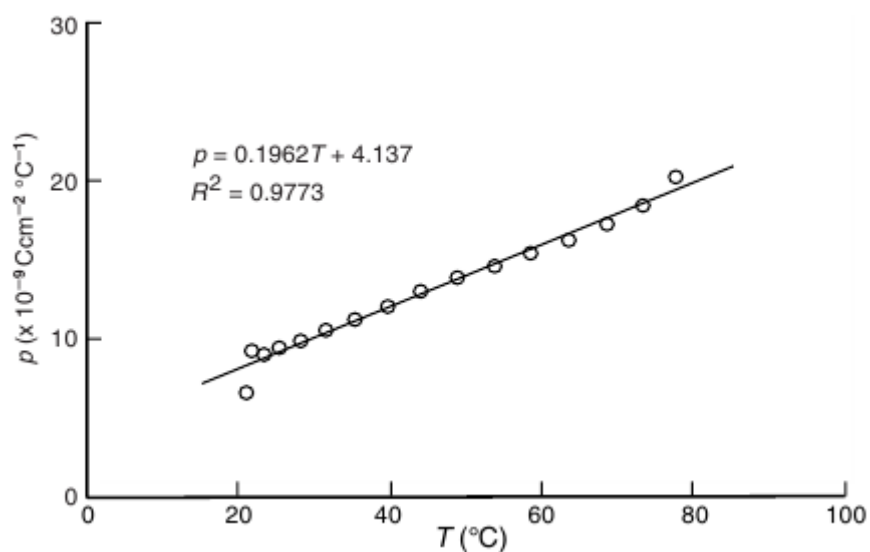


Рисунок 3.5– Залежність піроелектричного коефіцієнту p від температури пристрою

Використовуючи запропоновану модель та аналіз, можна оптимізувати швидкість нагріву, а також опір ланцюга для отримання максимальної потужності. Щоб показати вплив швидкості нагрівання на генеровану напругу, результати дослідження, в якому швидкості нагрівання та опори контуру змінювались у часі, зображені на рис. 3.7. Підвищення напруги, що генерується в комбайнах піроелектричної енергії за рахунок збільшення піроелектричних коефіцієнтів, як і раніше залишається значною проблемою.[6] Однак запропоновані тут унікальні методи можна продовжувати для підвищення ефективності роботи ПЧ-детектора для збору енергії. Було продемонстровано, що чутливість ПЧ-детектора може бути значно збільшена завдяки включенню наступних унікальних методів: (1) реакція може бути збільшилася більш ніж у сто разів шляхом прийняття багат шарових структур / біморфів піроелектриків, (2) ефективний піроелектричний коефіцієнт може бути збільшений майже на два порядки порівняно з тими, що спостерігаються на звичайних піроелектричних тонкоплівкових пристроях виготовлення композиційно-градуїрованих структур, ефективність (3) може бути збільшена в чотири рази за рахунок виготовлення пористих плівок PZT та (4) шляхом вкладання наночастинок срібла в піроелектричні композити; [P (VDF-TrFE): LiTaO₃] продемонстрував значне збільшення піроелектричного коефіцієнта.

Нещодавно чисельно змоделювали енергозберігаючу здатність лабораторно виготовлених та комерційно доступних піроелектричних елементів / перетворювачів, вловлюючи теплову енергію дорожніх покриттів. титанат, модифікований метаніобат свинцю, піроелектричні полімерні нанокompозити (наприклад, портландцемент), нановуглецеві волокна, полімер-танталат літію, вкладений у наночастишки срібла, та інші. Потужність збору енергії цих зразків досліджували за допомогою моделювання та чисельного моделювання, використовуючи наявні дані температурного профілю тротуару протягом тривалого періоду часу. Результати показують, що збирання електричної енергії за допомогою піроелектричної енергії є можливою технікою для живлення

автономних електричних приладів низького навантаження. На основі аналізу єдиного пристрою збору електричної енергії, А. Ватра. припускав, що піроелементи тригліцину селенату будуть працювати ефективніше інших за величиною напруги та щільності енергії, що виділяються з часом. Процес моделювання та аналізу та результати представлені нижче детально.

Відповідна електрична схема для остаточного проектування одномодульного “мікроелектричного комбайна” для моделювання та чисельного моделювання збирання енергії з тротуарів за допомогою піроелектрики проілюстрована на рис. 3.8.

Різні матеріали були обрані з трьох категорій:

1. Однокристалічний: тригліцин селеніт (TGSe), танталат літію (LT);
2. Полікристалічні: метаніобат свинцю (PN), титанат цирконату лантану свинцю (DPLZT), титанат цирконату лантану свинцю (PLZT), модифікований метаніобат свинцю (PN), титанат цирконату лантану свинцю (8/40/60, PLZT-1), і модифікований титанат свинцю (MPT);
3. Полімерні піроелектричні композити: нановуглецеві волокна портландцементу та наночастинки срібла, вкладені в P (VDF-TrFE): LT (PVT: LT-Ag).

Рисунки 3.9-3.12 демонструють залежність діелектричної проникності: ϵ' та піроелектричного коефіцієнта r від температури у деяких матеріалах. З кожним матеріалом: 0 і r збільшуються із збільшенням температури - як і очікується в піроелектриках. Модифікований ніобат свинцю показує найвищий показник: ϵ' , тоді як PVT: LT-Ag - найнижчий. Найвищий піроелектричний коефіцієнт отриманий з PVT: LT-Ag композиту. У цементних композитах r також збільшується зі збільшенням вмісту вуглецевих нановолокна. На рисунку 3.11 показано вплив температури на: ϵ' для цементного композиту, що містить різний відсоток вмісту нановолокна вуглецю. Спостережуване збільшення діелектричної проникності для цементного композиту можна пояснити збільшенням рухливості іонів із підвищенням температури, тоді як для інших матеріалів збільшення: ϵ' відбувається за рахунок збільшення дипольних моментів у матеріалі.

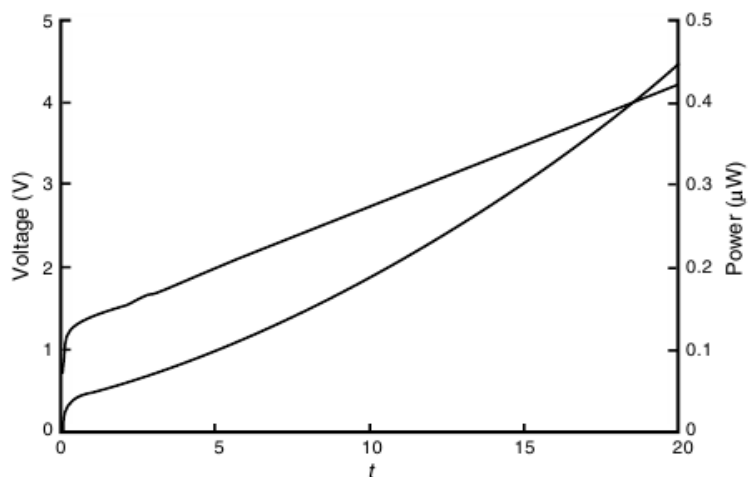


Рисунок 3.6– Прогнозована (змодельована) напруга та потужність, що генеруються в залежності від часу пристроєм під час нагрівання при 5 °C /с

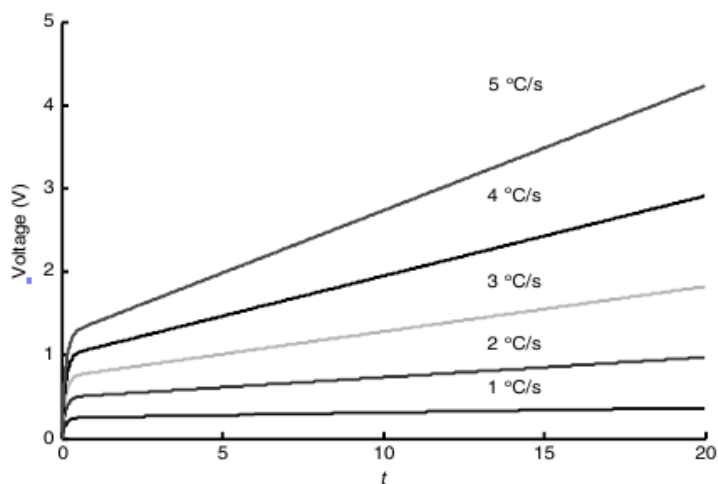


Рисунок 3.7– Прогнозовані (змодельовані) напруги, що генеруються як функція часу при різних швидкостях нагрівання

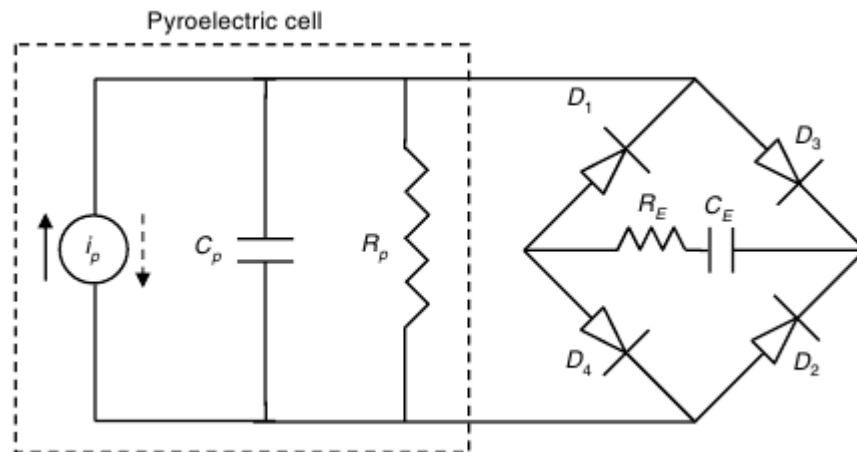


Рисунок 3.8— Генератор струму з піроелектричної комірки з повноволновим мостовим випрямним контуром для зберігання заряду в C_E з використанням діодів D_1 - D_2 та D_3 - D_4 .

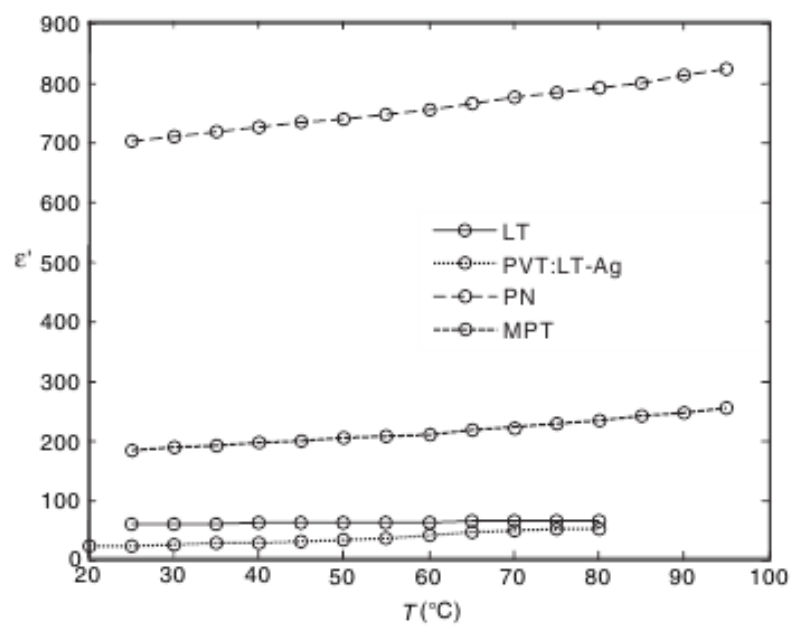


Рисунок 3.9— Вплив температури на діелектричну проникність: ϵ' вибраних піроелектричних матеріалів.

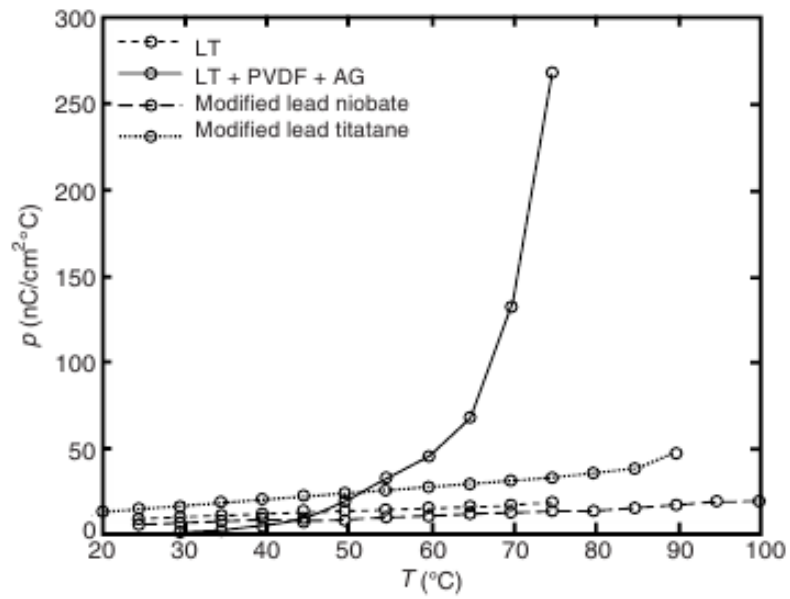


Рисунок 3.10– Зміни піроелектричного коефіцієнта ρ при зміні температур вибраних матеріалів.

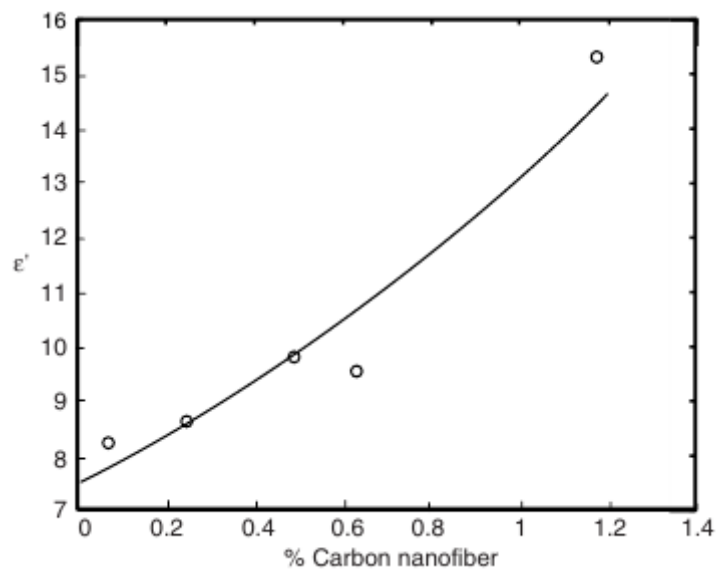


Рисунок 3.11– Зміни в діелектричній проникності: ϵ' різних композитів Ce-NFC з різним відсотком вмісту нановуглецевого волокна при 1 кГц та 40 °С.

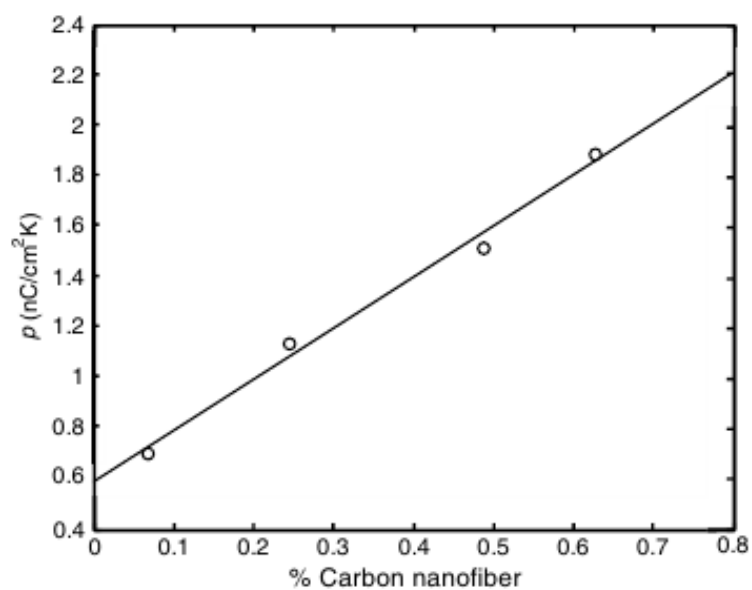


Рисунок 3.12– Зміни піроелектричного коефіцієнта ρ різних композицій Се-NFC з різним відсотком вмісту нановуглецевого волокна при 1 кГц та 40 °С.

4. ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ПРИСТРОЮ

4.1. Виготовлення респіратору з вбудованим піроелектричним перетворювачем енергії

Плівка PVDF з металевим покриттям була прийнята в якості основного піроелектричного компонента для виготовлення перетворювача. Шматок плівки PVDF розміром $3 \cdot 3$ см вирізали зверху плівки. Два мідні дроти були прикріплені до двох сторін отриманої плівки, закріплені за допомогою срібної пасти, і додатково запечатані стрічками Каптона. Ця плівка була встановлена на загальному респіраторі N95 для формування піроелектричного перетворювача для збору енергії дихання людини з функціями автономного датчика дихання та датчика температури.

4.2. Характеристика та застосування

Для тестування працездатності піроелектричного перетворювача експерименти проводили на вулиці з низькою температурою (приблизно 5°C). Зміна температури, спричинена диханням людини, призводить до генерації напруги пристроєм. Крім того, регулюючи інтенсивність та частоту дихання, вихідні сигнали тестувалися, щоб оцінити ефективність роботи пристрою як датчика дихання з автономним живленням. Датчик температури NTC, який фіксувався на перетворювачі, використовувався для вимірювання коливань температури перетворювача в режимі реального часу під час дихання людини. Пристрій підключався до малопотужних світлодіодів та рідкокристалічних дисплеїв, щоб переконатися в можливості живлення електронних пристроїв. Варистор як зовнішнє навантаження був підключений до піроелектричного перетворювача для оцінки вихідної потужності пристрою.

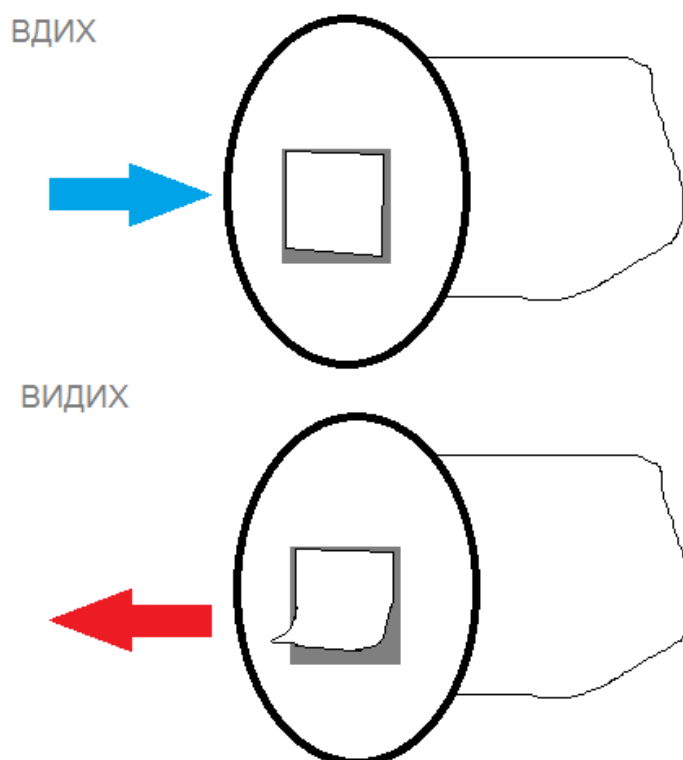


Рисунок 2.26– Принцип дії пристрою

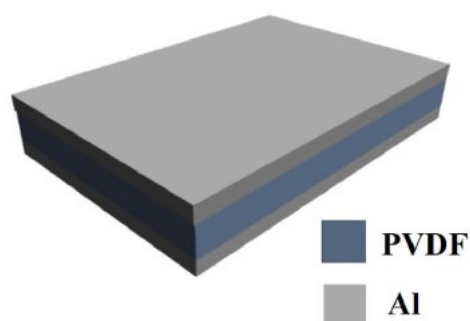


Рисунок 2.27– Структура ключової деталі пристрою

4.3. Результати досліджень

Принцип роботи пристрою показаний на рисунку 2.26. Піроелектрична полімерна плівка, покрита електродами, встановлюється на респіраторі в тому місці, де повітряний потік дихання найбільш концентрований. Піроелектрична плівка складається з трьох шарів: плівку PVDF товщиною 60 мкм в якості активного шару та 2 алюмінієві плівки товщиною 300 нм як верхні та нижні

електродні шари. Відповідно до будови респіратора та ефективної зони дихання людини, піроелектрична плівка була виготовлена розміром 3·3 см (рис 2.27).

Нормальна температура тіла людини досягає 37°C та є відносно постійною. Відповідно, газ, що виходить з легень, повинен мати таку ж температуру. Зазвичай це помітно вище температури навколишнього середовища. Динамічний процес дихання є джерелом постійних, відносно швидких коливань температури (рис 2.26). Датчик температури, який фіксувався на пристрої, реєстрував температуру приладу у реальному часі під час дихального процесу. Як показано на рис. 2.28а, температура дихання під час експерименту коливалася в межах 34°C та $22,2^{\circ}\text{C}$. Перепад температури досягав 12°C . На рис. 2.28b також представлена відповідна диференціальна крива залежних від часу температурних змін піроелектрика, що вказувало на те, що дихання людини може спричинити швидкі коливання температури зі швидкістю до 13°C/s .

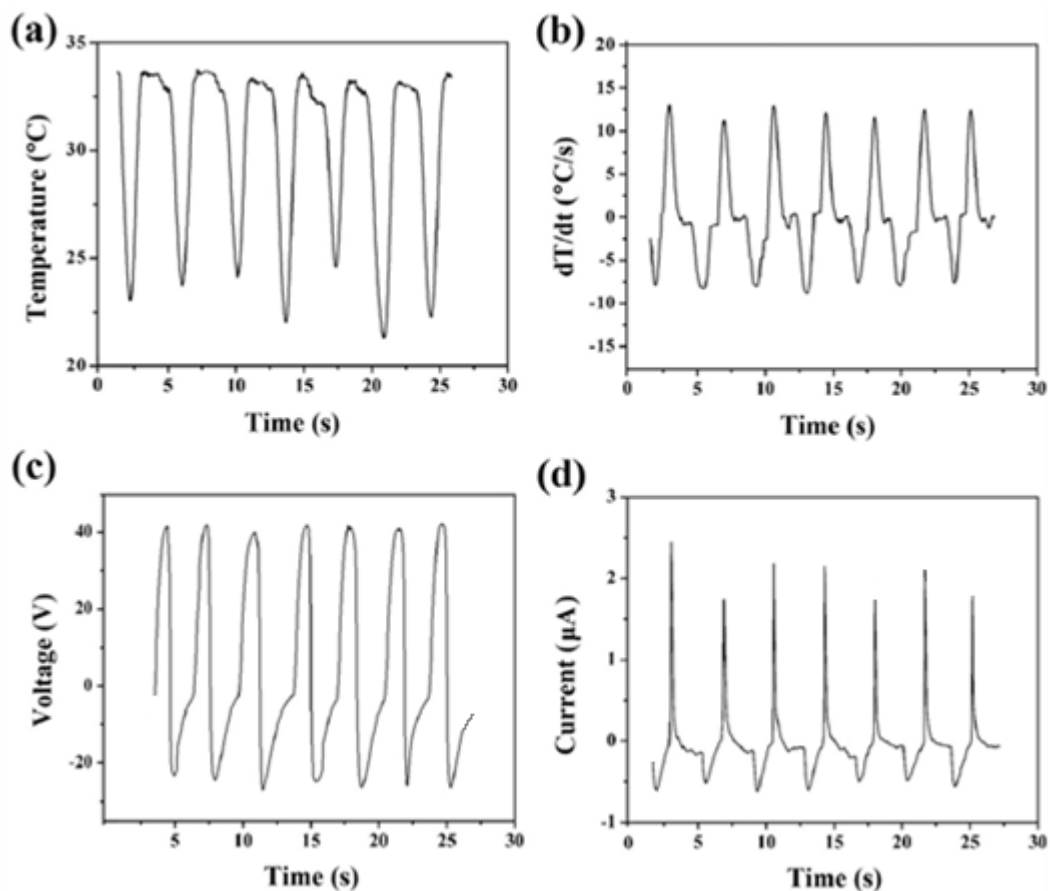


Рисунок 2.28– Отримані часові залежності

Напруга розімкнутого ланцюга та струм короткого замикання піроелектричного перетворювача при активації дихання людини були показані на рис. 2.28с та d відповідно. Результати випробувань показали, що дихання людини може генерувати чудові електричні вихідні сигнали завдяки піроелектричному ефекту. Тестування показало, що максимальний струм короткого замикання та максимальна напруга холостого ходу перетворювача, спричинені нормальним диханням при температурі навколишнього середовища 5°C, можуть досягати до 2,5 мкА та 42 В відповідно. Відповідно до піроелектричного ефекту, піроелектричний струм визначається наступним рівнянням:

$$I = Ap \frac{dT}{dt},$$

де I позначає піроелектричний струм плівки PVDF, A позначає температурно-мінливу область перетворювача, p позначає піроелектричний коефіцієнт, який становить близько 27 мкК/м²К, dT/dt позначає швидкість зміни температури. Рівняння зазначають, що струм короткого замикання пропорційно залежить від швидкості зміни температури (dT/dt). Через малу масу плівки PVDF та втрати теплопровідності між датчиком NTC та PVDF, виміряна зміна температури буде меншою, ніж реальна зміна температури всередині плівки.

Переданий заряд, отриманий за ΔT , можна розрахувати за наступним рівнянням:

$$Q = \int_{t_2}^{t_1} Ap(T_2 - T_1) = Ap\Delta T$$

Тут Q і ΔT являють собою переданий заряд і зміну температури.

Продуктивність перетворювача залежить від піроелектричного коефіцієнту поляризованої PVDF-плівки. Поляризація в PVDF спричиняла б негативні та позитивні заряди на внутрішньому та зовнішньому алюмінієвих електродах плівки відповідно. Під час видиху теплий і вологий повітряний потік, який

виділяється диханням людини, принесе тепло до PVDF, в якому дипольні моменти будуть ослаблені. Щільність поляризації плівки PVDF буде зменшена, тому потенціал між верхнім і нижнім електродами генерується в розімкнутому стані, а індукований струм буде виникати між електродами в стані короткого замикання. Потім, під час процесу вдихання, навколишнє повітря з відносно низькою температурою охолоджує піроелектрик, що призводить до посилення дипольних моментів. Збільшення щільності поляризації індукує зворотний струм у зовнішньому контурі. Для зміни температури піроелектрика, спричиненої диханням людини, важливу роль відігравала не тільки різниця температур між людським тілом та навколишньою атмосферою, але й водяна пара, якою насичується повітря під час проходження через легені. Коли водяна пара потрапляє перетворювач, вона конденсується на плівці.

В той же час деяку порцію деяка порція тепла переходить від пари до піроелектрика. Виділену енергію при конденсації водяної пари можна розрахувати за наступним рівнянням:

$$m_{pyro} C_T \Delta T = L m_{H_2O}$$

Тут m_{pyro} позначає масу перетворювача, C_T позначає теплову ємність перетворювача, ΔT - коливання температури перетворювача, m_{H_2O} позначає масу конденсованої води, L позначає теплоту випаровування води, яка становить 44 кДж/моль^{-1} при 25°C і навіть вище при нижчій температурі. Відповідно до рівняння, лише 100 нг конденсаційної води може нагріти фільм PVDF товщиною 100 мкм на 1°C , тому водяна пара, очевидно, відіграє значну роль у підвищенні температурних коливань перетворювача.

Оскільки водяна пара, що супроводжується диханням людини, може мати суттєвий вплив на роботу пристрою, вологість навколишнього середовища, мабуть, впливає на вихідну поведінку пристрою, однак експеримент не виявив суттєвої залежності ефективності перетворювача від вологості зовнішнього середовища.

Причиною, можливо, є те, що високий рівень вологості прискорює осідання води, з однієї сторони, та уповільнення її випаровування, з другої. Висока вологість може прискорити зростання температури плівки PVDF, але також перешкоджати її охолодженню. Добре відомо, що піроелектричний ефект залежить від діапазону температурних коливань, який не суттєво впливає на вологість.

Для подальшої демонстрації робочих характеристик пристрою вимірювали вихідну напругу, струм та потужність при різних опорах навантаження в постійних експериментальних умовах, включаючи стан дихання та температуру навколишнього середовища (5°C). Зі збільшенням опору навантаження піки вихідної напруги посилювались, тоді як відповідний струм мав зворотну тенденцію. Пікову потужність як функцію опору навантаження розраховували відповідно до струму та напруги. Вихідна потужність спочатку збільшується при низькому зовнішньому опорі і досягла максимального значення $8,2 \text{ мкВт}$ при опорі навантаження 50 МОм . Потім значення потужності падає при більших опорах. Середня виміряна вихідна потужність пристрою із підключеним навантаженням 50 МОм приблизно рівна $3,05 \text{ мкВт}$.

Під час дихання плівка деформується, що у свою чергу створює п'єзоелектричний внесок у роботу приладу, однак експеримент не виявив суттєвого впливу п'єзоефекту на роботу пристрою.

Щоб продемонструвати накопичення енергії перетворювача та забезпечити підтримуючу потужність електричних пристроїв, була створена проста схема, що складається з конденсаторів та випрямляча (рис. 2.29). На рис. 2.30 показаний позитивний вихідний сигнал на виході схеми. Цю схему використовували для зарядки конденсатора $10,0 \text{ мкФ}$ до 1 В за 18 с при температурі навколишнього середовища 5°C (рис. 2.31). При вищій температурі навколишнього середовища час заряджання буде довшим. Експериментально доведено, що піроелектричний перетворювач може живити малопотужні електронні пристрої, такі як світлодіоди та РК-дисплеї.

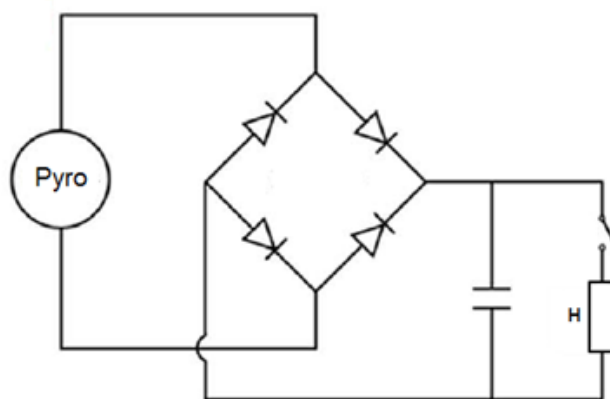


Рисунок 2.29– Схема піроелектричного перетворювача

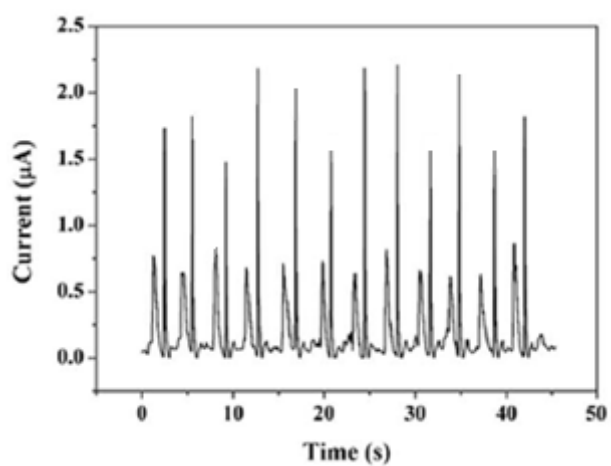


Рисунок 2.30– Вихідний сигнал перетворювача

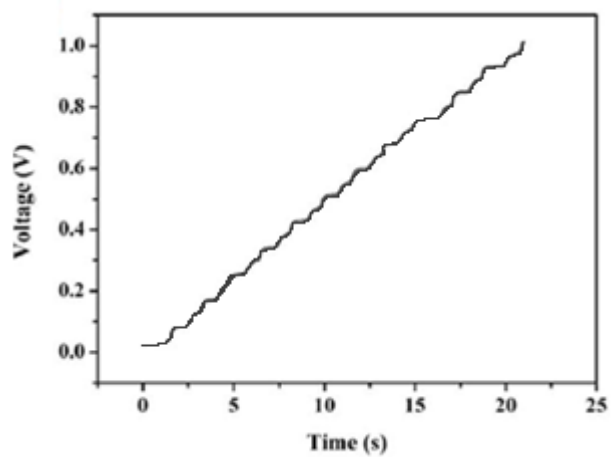


Рисунок 2.31– Графік зарядження конденсатора

Перетворювач може також застосовуватися як датчик дихання з автономним керуванням для моніторингу здоров'я людини. Як відомо, частота та інтенсивність дихання завжди є важливими життєво важливими сигналами для здоров'я людського організму, особливо для людей похилого віку або людей із небезпечними захворюваннями. Очевидно, що легкий, зручний і природний датчик дихання, який може доставляти своєчасну і точну попереджувальну інформацію про ненормальне дихання людини, має велике значення для моніторингу здоров'я людей похилого віку та пацієнтів. З вищенаведених результатів випробувань можна виявити, що вихідні електричні сигнали пристрою можуть безпосередньо реєструвати частоту дихання людини. Частота дихання є важливою характеристикою для оцінки фізичного та психологічного здоров'я людей.

Послідовність вихідного електричного сигналу та дихання, крім залежності інтенсивності сигналу від частоти дихання, продемонструвала, що п'єзоелектричний перетворювач енергії є чудовим дихальним датчиком з власним живленням.

5. СТАРТАП-ПРОЕКТ І ОЦІНКА ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ МОДЕРНІЗАЦІЇ

5.1. Опис ідеї проекту

Таблиця 5.1. Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Автономний сенсор дихання	1. Медичинський, для аналізу дихання	Є можливість зчитування таких параметрів, як частота та температура дихання в режимі реального часу.
	2. Воєнний, для живлення простої електроніки з можливістю використовувати його в медичинських цілях	Є можливість використовувати пристрій в якості малопотужного генератора з можливістю швидко перекваліфікувати в сенсор дихання
	3. Користувацький, в якості спортивного інвентаря	Контроль дихання під час занять спортом.

Таблиця 5.2. Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проєкту

№ п/п	Техніко- економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів		W(слабк а сторо на)	N(нейт ральна сторон а)	S(сильна сторона)
		Мій проект	Ramili			
	Ергономічні	Пристрій легкий при експлуата ції та обслугов уванні	Пристрі й легкий при експлуа тації та обслуго вуванні		+	
	Складність налаштування	Низька	Середня			+
	Ціна	350 у.о.	1500у.о.			+
	Мультивимірю вання	Присутні	присутні		+	
	Альтернативне використання	присутнє	ві дсутнє		+	
	Датчики	Температ ура та частота дихання	Темпера тури і частота дихання, відео	+		
	Можливість віддаленого спостереження	відсутня	присутн я	+		

5.2. Технологічний аудит ідеї проекту

Таблиця 5.3. Технологічна здійсненність ідеї.

№ п/п	Ідея проекту	Технологія реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
	Створення автономного піроелектричного сенсора / перетворювача енергії дихання	Перетворення енергії за допомогою прямого піроелектричного ефекту	Технологія відносно проста у використанні, дешева та надійна.	Доступно
		Перетворення енергії за допомогою термодинамічних циклів	Наявні прилади мають вищий ККД, але більші у розмірі	Доступно
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: перетворення енергії за допомогою прямого піроелектричного ефекту.				

5.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 5.4. Попередня характеристики потенційного ринку стартап-проєкту

№, п/п	Показники стану ринку	Характеристика
	Кількість головних гравців, од	2
	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	Відсутня інформація
	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Відсутня інформація
	Наявність обмежень входу (вказати характер обмежень)	Відсутні
	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Відсутні
	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	~30%

Аналіз ринкових можливостей запуску ринку дає змогу припускати, що ринок є привабливим для входження

Таблиця 5.5. Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№, п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових клієнтів	Вимоги споживачів до товару
	Створення автономного піроелектричного сенсора / перетворювача енергії дихання	Державні установи, приватні підприємства, індивідуальні користувачі	Поведінку клієнта формує ціна приладу, надійність роботи, зручність у використанні, мобільність та мультизадачність	Якість роботи кінцевого продукту, його ціна та габарити
	Сенсор контролю дихання (спортивний інвентар)	Індивідуальні користувачі	Поведінку клієнта формує ціна приладу, надійність роботи, швидкість доставки, зручність у використанні.	Якість роботи кінцевого продукту, швидкість доставки та габарити

Таблиця 5.6. Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Потреба в ресурсах	Проблема у виготовленні та тестуванні кінцевого продукту	Укладання договорів з державними сруктурами для фінансування та надання можливостей для тестування продукту
2.	Відсутність вільного капіталу	Проблеми з новими розробками і розрахунками	Отримання банківських кредитів, продаж акцій, пошук нових інвесторів, ІСО
3.	Проблеми постачання	Проблеми з виготовленням нових пристроїв та підтримкою старих	Пошук нових постачальників комплектуючих, розробки нових систем із інших компонентів

Таблиця 5.7. Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Конкуренція	Винайдення та розробка нового товару з більш кращими властивостями, зниження цін	Пошук аналогічних технологій створення піроелектричних сенсорів, удосконалення власного товару шляхом підвищення ККД та зниження ціни кінцевого продукту
2	Попит	Продукція є актуальною	Покращення якості виготовлення товару, реклама свої послуг, створення сайту компанії

Таблиця 5.8. Ступеневий аналізі конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Вказати тип конкуренції олігополія, нецінова	На ринку присутня не велика кількість компаній, які займаються розробкою автономних систем аналізу дихання	Залучення кваліфікованого персоналу, використання передових технологій для підвищення якості продукту та зниження ціни продукції.
2. За рівнем конкурентної боротьби інтернаціональній	Місцезнаходження фірм не обмежується територіально. Є закордонні фірми, що пропонують аналогічні послуги	Створити сайт компанії та займатися рекламною компанією. Підвищувати якість товару та послуг.
3. За галузевою ознакою внутрішньогалузева	Економічна боротьба між різними товаровиробниками, які діють в одній галузі економіки, виробляють і реалізують однакові товари, що задовольняють одну й ту саму потребу, але мають відмінності у виробничих затратах, якості, ціні, тощо.	Слідкувати за продуктами конкурентів

Продовження таблиці 5.8

4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-видова	Конкуренція між товарами одного виду	Покращувати якість товару, простоту експлуатації та обслуговування
5. За характером конкурентних переваг - цінова	Передбачає продаж продукції за більш низькими цінами, ніж конкуренти.	Продавати товар за низькою ціною.
6. За інтенсивністю - марочна	Боротьба носить явно виражений марочний характер, велике значення набуває бренд продукції, яку виробляють компанії-конкуренти	Реклама товару, створення символіки продукту

Таблиця 5.9. Аналіз конкуренції в галузі за М.Портером

№, п/п	Прямі конкуренти в галузі	Потенцій ні конкуренти	Постачаль ники	Клієнти	Товари- замінники
	Ramili	Немає	Товар продається безпосеред ньо розробник ами	Вискоий ККД, низька ціна	Замінники існують, але сильно програють в мобільності та зручності використанн я
Висно вки	Інтенсивність досить висока, бо продукт є складним у виготовленні та тестуванні	Немає	Постачаль ники не диктують умови роботи на ринку	Товар має бути якісним та дешевим, порівняно з існуючими аналогами	Обмежен ь немає

Таблиця 5.10. Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№, п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
	Економічний (Ціна товару)	Ціна нижча ніж у конкурентів
	Ступінь задоволення потреб користувача.	Продукт має бути зручним у використанні, мати оптимальне співвідношення ціни та якості, простим у використанні
	Якість розробки з точки зору оптимальності показників надійності	Продукт потрібен мати високий коефіцієнт корисної зорудії та надійність, стійкість до зовнішніх факторів

Таблиця 5.11. Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№, п/п	Фактор конкурентноспроможності	Бали-20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з розробкою						
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1	Ступінь задоволення потреб користувача	15					+		
2	Якість розробки з точки зору оптимальності показників надійності	14					+		
3	Економічний (ціна)	20	+						

Таблиця 5.12–SWOT – аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: зниження вартості продукту за рахунок спрощення технології виготовлення, та одночасне високі показники якості та зручності використання	Низька вихідна потужність продукту
Можливості: знижувати витрати на виробництво продукції, покращувати ККД продукту; формування попиту у користувачів за рахунок рекламної діяльності.	Загрози: підбір персоналу, який має володіти певним набором знань

Таблиця 5.13– Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтований комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Дослідження поведінки споживачів, пошук наукових ресурсів, створення реклами, взаємодія з органами інтернаціонального менеджменту та ринку збуту для перевірки піроелектричного перетворювача	75%	3 роки

Продовження таблиці 5.13

2.	Дослідження поведінки споживачів, пошук інвесторів, пошук наукових ресурсів, створення лабораторного обладнання та його закупівля, тестування	60%	5 років
----	---	-----	---------

Обрано альтернативу №1

5.4. Розроблення стратегії проекту

Таблиця 5.14–Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачі в сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Просто та входу у сегмент
1	ЗСУ	Не готові	Високий	Висока	Низька
2	Державні, комунальні та приватні заклади охорони здоров'я, індивідуальні користувачі	Готові	Високий	Висока	Середня

Які цільові групи обрано: обрано цільову групу №2

Таблиця 5.15–Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
1.	1	За рахунок великих можливостей по об'ємах збуту товарів (портфеля укладених контрактів на постачання) і продуктивності підприємство може добитися менших витрат	Витрати на виробництво	Стратегія лідерства на витратах
2.	2	Надання товару важливих з точки зору споживача відмітних властивостей, які роблять товар відмінним від товарів конкурентів. Така відмінність може базуватися на об'єктивних або суб'єктивних, відчутних і невідчутних властивостях товару бути реальною або уявною.	Формування попиту у користувачів за рахунок спеціального функціоналу та високої якості товару	Стратегія диференціації

Обрано стратегію диференціації.

Таблиця 5.16–Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
1.	З урахуванням принципу дії - так	Так	Ні	Стратегія заняття конкурентної ніші

Таблиця 5.17–Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1.	Якість отриманих результатів	Стратегія диференціації	Низька ціна та висока виявна здатність методу	Оптимальне співвідношення ціна/якість, наукоємність, співпраця

5.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Таблиця 5.18–Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1.	Автономна робота, мобільність та зручність	Мобільність, зручність у використанні, автономна робота пристрою	Автономна робота, мобільність та зручність
2.	Мала ціна	Ціна значно менша ніж у конкурентів	Невисока (у порівнянні з конкурентами) ціна

Таблиця 5.19–Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові		
I. Товар за задумом	Автономний сенсор дихання з можливістю використання в якості малопотужного джерела живлення		
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики	М/Нм	Вр/Тх/Тл/Е/Ор
	1. Низька ціна 1000 у.о.	М	Вр
	2. Автономність	М	Тх
	3. Легкий у користуванні	М	Тл
	4. Прості у виготовленні	М	Е
	5.Безпечно для використання	М	Ор
	Якість: стандарти безпеки використання електро-приладів ГОСТ 27570.0-87.		
	Пакування: захисна коробка для транспортування.		

Продовження таблиці 5.19

	Марка: "iBreath"
III. Товар із підкріпленням	До продажу: гарантія, надання консультації
	Після продажу: доставка, утилізація
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: захист інтелектуальної власності (запатентовано)	

Таблиця 5.20–Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
	-	1500	15000 у.о. і вище	350-700 у.о.

Таблиця 5.21–Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
1	Замовлення товару на сайті або безпосередньо у розробників	Встановлення контакту, інформування, поділ, зберігання, сортування	Канал нульового рівня	Виробник посередньо збуває продукцію покупцям

Таблиця 5.22–Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
1	Використання товару для дослідження матеріалів.	Прямі - канал комунікації, коли інформація передається безпосередньо від інформатора до інформованої особи	Низька ціна, якість отриманих результатів, висока виявна здатність	Виконання взятих на себе зобов'язань; інформація про випробування товару і поліпшення його задля споживачів	Споживчі переваги покупців – наприклад, функціональна перевага, задоволення, імідж, захоплення і альтруїзм

ВИСНОВКИ

В ході виконання магістерської дисертації були проаналізовані способи створення піроелектричних матеріалів, описані фізичні засади та технології, необхідні для їх створення.

Побудована та описана найпростіша модель одновимірного піроелектрика. На її основі розглянуті основні фізичні процеси, що дозволяють використовувати піроелектрики для конвертації теплової енергії, детально описані первинний і вторинний піроелектричні ефекти. Описані структурні властивості піроелектриків.

Були детально описані та проаналізовані методи створення піроелектричних матеріалів різної природи: керамічних, монокристалічних, тонкоплівкових, товстоплівкових та інших. Розглянуті сильні та слабкі сторони кожного методу, а також характеристики матеріалів, отриманих за їх допомогою.

Розглянуті два основних способи створення піроелектричних перетворювачів енергії: за допомогою термодинамічних циклів або ж безпосередньо за допомогою піроелектричного ефекту. Перший спосіб дає змогу відчутно підвищити ККД пристрою, але і його розміри. Другий спосіб, хоч і значно простіший та дозволяє робити компактні прилади, накладає серйозні обмеження вже на сам піроелектричний матеріал.

Під час аналізу роботи перетворювача були проаналізовані його ключові характеристики та залежності, описана структура та принцип роботи приладу, а також деякі його недоліки.

Для експериментального підтвердження можливостей піроелектричних перетворювачів був створений прилад, здатний використовуватись в якості джерела живлення малопотужної електроніки або в якості автономного сенсора дихання, що можливо за рахунок того, що піроелектричний ефект залежить від частоти дихання та флуктуації температур, що створюється завдяки вентиляції легенів.

Також був проведений детальний аналіз характеристик отриманого приладу. Експериментально доведено, що вихідна потужність піроелектричного

перетворювача достатня для забезпечення енергією малопотужну електроніку (за умови вирівнювання її в часі).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Batra, A. Energy harvesting via pyroelectric transducer/ A.Batra, S. Bhattacharjee, A. Chilvery, J. Stephens // *Sensors & Transducers* – 2012 – Vol.138, №5 – P. 114–121.
2. Siao, An-Shen. A Strip Cell in Pyroelectric Devices /An-Shen Siao, Ching-Kong Chao, and Chun-Ching Hsiao//*Sensors* – 2016 – Vol. 16, №3 – P.375-388.
3. Siao, An-Shen. Study on Pyroelectric Harvesters with Various Geometry/An-Shen Siao, Ching-Kong Chao, and Chun-Ching Hsiao // *Sensors* – 2015 – Vol. 15, №8 – P.19633-19648
4. Batra, A.K. Pyroelectric Materials: Infrared Detectors, Particle Accelerators and Energy Harvester/ A.K. Batra and M. D. Aggarwal – M.: SPIE Press, 2013 – 179 c.
5. Thakre, A. Pyroelectric Energy Conversion and Its Applications — Flexible Energy Harvesters and Sensors/A. Thakre, A. Kumar, Hyun-Cheol Song, Dae-Yong Jeong, Jungho Ryu//*Sensors* – 2019 – Vol.19, №9 – P.1-25.
6. Cuadras, A. Thermal energy harvesting through pyroelectricity/ A. Cuadras, M. Gasulla, V. Ferrari // *Sensors and Actuators A: Physical* - 2010 - Vol.158, №1 - P.132–139.
7. Dalola, S. Pyroelectric effect in PZT thick films for thermal energy harvesting for low-power sensors/ S. Dalola, V. Ferrari, D. Marioli, // *Procedia Engineering*. – 2010 – Vol. 5, №24, – P. 585–688.
8. Lang, S. B. Optimization and experimental verification of pyroelectric bimorph radiation detector,/ S. B. Lang, M. Alexe // *IEEE Applied Ferroelectrics* – 1998 – Vol.11, Aug. 24 – P.195-198.
9. Lang, S. B. Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers / S. B. Lang, S. Muensit // *Applied Physics* – 2006 -Vol. 85,№2 – P.125–134.

10. Mohammadi, S. Free energy harvesting from ambient temperature variations/ S. Mohammadi, A. Khodayari // International Journal of Mechanical and Materials Engineering – 2011 - Vol. 6, №2 – P. 167-170.
11. Ya, Yang. Pyroelectric nanogenerators for harvesting thermoelectric energy / Yang Ya, Guo Wenxi, Pradel Ken C., Zhu Guang, Zhou Yusheng, Zhang Yan, Hu Youfan, Lin Long, Wang Zhong Lin // Nano Letters – 2012. – Vol. 12 №6, P. 2833–2838.
12. Olsen, R.B. Pyroelectric energy conversion: Hysteresis loss and temperature sensitivity of a ferroelectric material./ R.B. Olsen, D. Evans // Applied Physics – 1983. – Vol. 54, №10 – P. 945-999.
13. Poplavko, Y.M. Functional Dielectrics for Electronics Fundamentals of Conversion Properties/Y.M. Poplavko, Y.M. Yakymenko- M: Woodhead Publishing, 2020 – 312с.
14. Poplavko, Y.M. Dielectric Spectroscopy of Solids; Basic Theory and Method Application / Y.M. Poplavko – M.: LAMBERT Academic Publishing, 2013 – 112с.
15. Поплавко, Ю.М. Фізичне матеріалознавство: Навч. посіб. / Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева, С. А. Воронов, Ю. І. Якименко. – К.: НТУУ «КПІ», 2007. – Ч. 2: Діелектрики. – 392 с. ISBN 978-966-622-256-8.